



TESIS - SF 142502

**SINTESIS  $\text{ZrO}_2$  DARI PASIR ZIRKON ALAM  
KERENG PANGI DENGAN METODE ALKALI  
FUSION-KOPRESIPITASI**

Atin Nuryadin  
1113 201 004

DOSEN PEMBIMBING  
Dr.rer.nat. Triwikantoro, M.Si.

PROGRAM MAGISTER  
BIDANG KEAHLIAN MATERIAL  
JURUSAN FISIKA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2015



TESIS - SF 142502

**SINTESIS  $\text{ZrO}_2$  DARI PASIR ZIRKON ALAM  
KERENG PANGI DENGAN METODE ALKALI  
FUSION-KOPRESIPITASI**

Atin Nuryadin  
1113 201 004

DOSEN PEMBIMBING  
Dr.rer.nat. Triwikantoro, M.Si.

PROGRAM MAGISTER  
BIDANG KEAHLIAN MATERIAL  
JURUSAN FISIKA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2015



THESIS - SF 142502

# **SYNTHESIS OF $\text{ZrO}_2$ FROM KERENG PANGI NATURAL ZIRCON SAND BY ALKALI FUSION- COPRECIPITATION METHOD**

**Atin Nuryadin  
1113 201 004**

**SUPERVISOR  
Dr.rer.nat. Triwikantoro, M.Si.**

**MAGISTER PROGRAM  
STUDY ON MATERIAL SCIENCES  
DEPARTMENT OF PHYSICS  
FACULTY OF MATHEMATIC AND NATURAL SCIENCES  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
SURABAYA  
2015**



**SINTESIS  $ZrO_2$  DARI PASIR ZIRKON ALAM KERENG PANGI  
DENGAN METODE ALKALI FUSION-KOPRESIPITASI**

**Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar  
Magister Sains (M.Si)**

**di  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember**

**Oleh:**


**ATIN NURYADIN  
NRP. 1113201004**

**Tanggal Ujian  
Periode Wisuda**

**: 08 Juni 2015  
: September 2015**

**Disetujui Oleh:**

**1. Dr.rer.nat. Triwikantoro, M.Si.  
NIP.19660114 199002 1 001**

  
**(Pembimbing)**

**2. Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.  
NIP.19660224 199002 1 001**

  
**(Penguji)**

**3. Dr. M. Zainuri, M.Si.  
NIP. 19640130 199002 1 001**

  
**(Penguji)**

**Direktur Program Pascasarjana**



**Prof. Dr. Ir. Adi Soeprijanto, MT.  
NIP. 19640405 199002 1 001**



# **SINTESIS $ZrO_2$ DARI PASIR ZIRKON ALAM KERENG PANGI DENGAN METODE ALKALI FUSION- KOPRESIPITASI**

Nama : Atin Nuryadin  
NRP : 1113 201 004  
Pembimbing : Dr.rer.nat. Triwikantoro, M.Si.

## **ABSTRAK**

Pada penelitian ini telah disintesis zirkonia ( $ZrO_2$ ) dari pasir alam zirkon yang berasal dari Kereng Pangi, Kalimantan Tengah, dengan menggunakan metode alkali fusion-kopresipitasi. Preparasi awal pasir zirkon dilakukan melalui separasi magnetik, pencucian ultrasonik, perendaman HCl 2M dan pemanasan dalam larutan HCl 10,15M dengan tujuan untuk mereduksi impuritas-impuritas dalam pasir zirkon. Proses kemudian dilanjutkan dengan alkali fusion yang dilakukan dengan menggunakan 2 variasi basa yaitu NaOH dan KOH, pelindian dengan air, pelindian dengan HCl, kopresipitasi dengan  $NH_4OH$ , dan kalsinasi. Perbandingan mol antara pasir zirkon dan basa untuk masing-masing proses alkali fusion adalah 1:8. Alkali fusion dilakukan pada variasi suhu masing-masing  $500^\circ C$ ,  $600^\circ C$  dan  $700^\circ C$  dengan waktu penahanan selama 15 menit. Analisis XRD hasil alkali fusion menunjukkan bahwa dengan basa KOH, unsur Zr dan Si cenderung untuk masih berikatan membentuk  $K_2ZrSiO_4$ , sedangkan dengan basa NaOH, unsur Zr dan Si terpisah menjadi senyawa  $Na_2ZrO_2$  dan  $Na_2SiO_3$ . Pada suhu alkali fusion  $500^\circ C$ , masih terdeteksi adanya senyawa zirkon yang tidak bereaksi. Dekomposisi pasir zirkon lebih efektif pada alkali fusion dengan NaOH pada suhu  $700^\circ C$  dibandingkan KOH, yaitu masing-masing sebesar 97,52% dan 85,25%. Hasil XRD serbuk zirkonia pada sampel alkali fusion dengan KOH menunjukkan adanya struktur amorf dan fasa tetragonal, sedangkan alkali fusion dengan NaOH menunjukkan pola XRD fasa tunggal tetragonal, hal ini berkaitan dengan poses dehidrasi yang belum sempurna pada sampel alkali fusion dengan KOH. Analisis XRF menunjukkan bahwa kadar Zr dalam serbuk zirkonia yang dihasilkan pada kedua basa alkali fusion tidak memiliki perbedaan yang signifikan, yaitu sekitar 96% berat. Gambar SEM dari serbuk zirkonia pada sampel alkali fusion dengan KOH dan NaOH menunjukkan bentuk morfologi yang mirip, dimana partikel aglomerasi berbentuk seperti bola dengan ukuran yang bervariasi dalam rentang submikron.

**Kata kunci:** Sintesis, Zirkonia, Zirkon, Alkali Fusion, Kopresipitasi.



# SYNTHESIS OF $\text{ZrO}_2$ FROM KERENG PANGI NATURAL ZIRCON SAND BY ALKALI FUSION-COPRECIPITATION METHOD

Name : Atin Nuryadin  
Registration Number : 1113 201 004  
Supervisor : Dr.rer.nat. Triwikantoro, M.Si.

## ABSTRACT

In this research has been synthesised zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) from natural zircon sand that was obtained from Kereng Pangi, Central Kalimantan, by alkali fusion-coprecipitation method. The initial preparation of zircon sand was done by magnetic separation, ultrasonic cleaning, soaking in 2M HCl and heating in 10,15M HCl to reducing any impurities of the zircon sand. The next process is alkali fusion which was done by 2 kind of alkalis variation which is NaOH and KOH, leaching by water, leaching by HCl, coprecipitation by  $\text{NH}_4\text{OH}$ , and the last stage is calcination. The mole ratio of zircon sand and alkalis for each fusion is 1:8. The fusion temperature was performed on  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  and  $700^\circ\text{C}$  with holding time 15 minutes. The XRD analysis shows that in sample fusion of zircon sand with KOH, Zr and Si elements are not separated into different compounds but converted to the form of  $\text{K}_2\text{ZrSiO}_4$ . Whereas in sample fusion of zircon sand with NaOH, the Zr and Si elements are separated into different compounds in alkali fusion process, which is  $\text{Na}_2\text{ZrO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . In alkali fusion temperature of  $500^\circ\text{C}$ , still detected unreacted zircon compound. Zircon sand decomposition by alkali fusion with NaOH is more effective than by KOH at  $700^\circ\text{C}$ , which is 97,52% and 85,25% respectively. The XRD analysis result of zirconia powder from the sample alkali fusion with KOH shows that there are amorphous structure and tetragonal phase, whereas alkali fusion with NaOH shows XRD pattern of tetragonal single phase, this corresponds to dehydration process of sample alkali fusion with KOH that was not complete yet. The XRF analysis shows that the Zr content in zirconia powder that was produced from both of the alkalis on alkali fusion process does not have significant difference. Which is about 96%wt. SEM images of zirconia powder of sample alkali fusion with KOH and NaOH shows similar morphology, where the agglomeration is spherical like with size varies in submicron range.

**Keywords:** Synthesize, Zirconia, Zircon, Alkali Fusion, Coprecipitation.



## KATA PENGANTAR

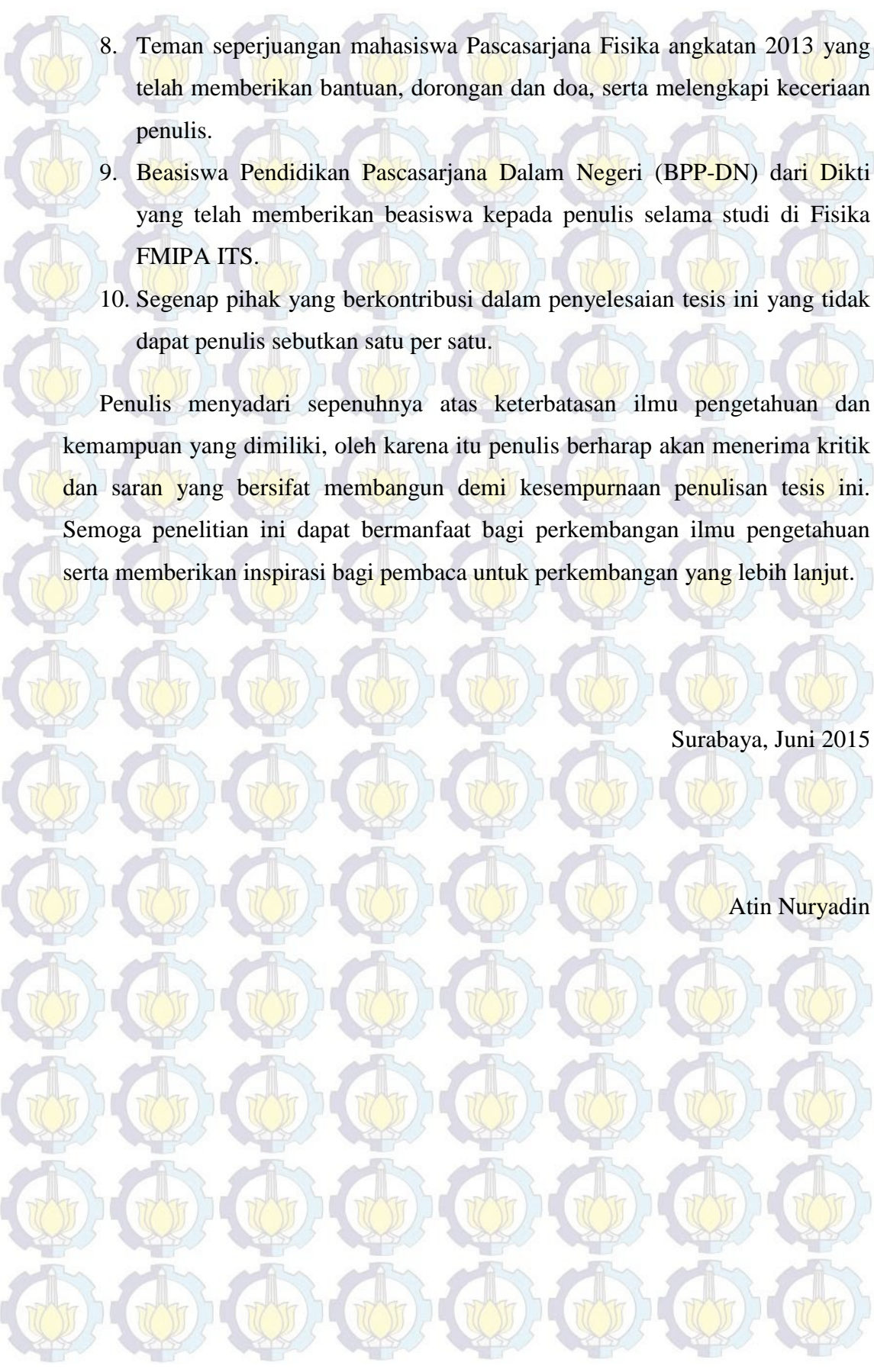
Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT atas berkat limpahan rahmat, taufik, dan hidayah-Nya penulis dapat menyelesaikan Tesis sebagai syarat wajib untuk memperoleh gelar Magister Sains (M.Si) pada jurusan Fisika FMIPA ITS Surabaya dengan judul:

### **“SINTESIS $\text{ZrO}_2$ DARI PASIR ZIRKON ALAM KERENG PANGI DENGAN METODE ALKALI FUSION-KOPRESIPITASI”**

Penulis menyadari bahwa terselesaikannya penyusunan Tesis ini tidak terlepas dari bantuan dan dukungan dari berbagai pihak, maka pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dr.rer.nat. Triwikantoro, M.Si, selaku dosen pembimbing tesis yang senantiasa memberikan bimbingan, wawasan, inspirasi, dan motivasi sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis ini.
2. Prof. Suminar Pratapa, Ph.D, dan Dr. M. Zainuri, M.Si, selaku dosen penguji atas saran, kritik, masukan, dan arahnya sehingga memperluas wawasan penulis.
3. Dr. Yono Hadi Pramono, selaku Ketua Jurusan Fisika FMIPA ITS yang telah memberikan kemudahan sarana kepada penulis selama kuliah sampai terselesaikannya tesis ini.
4. Seluruh Staf Pengajar di Jurusan Fisika FMIPA ITS, terimakasih atas pendidikan, ilmu pengetahuan, dan motivasi yang telah diberikan.
5. Ayahanda Karsipi dan Ibunda Maswati yang telah memberikan dukungan moril maupun materi, motivasi dan doa sepenuhnya kepada penulis untuk menjadi seorang yang berguna bagi dirinya sendiri, keluarga, orang lain serta bangsa dan negara.
6. Kakakku serta adik-adikku yang telah memberikan dukungan, motivasi dan doa kepada penulis.
7. Rekan satu tim Zirkon: Herman Aldila, Mohammad Abdullah dan Ayu Novia Lisdawati.



- 
8. Teman seperjuangan mahasiswa Pascasarjana Fisika angkatan 2013 yang telah memberikan bantuan, dorongan dan doa, serta melengkapi keceriaan penulis.
  9. Beasiswa Pendidikan Pascasarjana Dalam Negeri (BPP-DN) dari Dikti yang telah memberikan beasiswa kepada penulis selama studi di Fisika FMIPA ITS.
  10. Segenap pihak yang berkontribusi dalam penyelesaian tesis ini yang tidak dapat penulis sebutkan satu per satu.

Penulis menyadari sepenuhnya atas keterbatasan ilmu pengetahuan dan kemampuan yang dimiliki, oleh karena itu penulis berharap akan menerima kritik dan saran yang bersifat membangun demi kesempurnaan penulisan tesis ini. Semoga penelitian ini dapat bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan serta memberikan inspirasi bagi pembaca untuk perkembangan yang lebih lanjut.

Surabaya, Juni 2015

Atin Nuryadin



## DAFTAR ISI

HALAMAN PENGESAHAN .....	i
ABSTRAK .....	ii
ABSTRACT .....	iii
KATA PENGANTAR .....	iv
DAFTAR ISI .....	vi
DAFTAR GAMBAR .....	viii
DAFTAR TABEL .....	ix
DAFTAR LAMPIRAN .....	x
<b>BAB 1 PENDAHULUAN</b>	
1.1. Latar Belakang .....	1
1.1. Perumusan Masalah .....	3
1.2. Tujuan Penelitian .....	3
1.3. Batasan Masalah .....	3
1.4. Manfaat Penelitian .....	3
<b>BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1. Pasir Zirkon .....	5
2.2. Zirkonia ( $ZrO_2$ ) .....	7
2.3. Mekanisme Stabilisasi Fasa Metastabil Zirkonia Tetragonal pada Suhu Ruang .....	11
2.4. Alkali Fusion dalam Sintesis Zirkonia dari Zirkon .....	16
2.5. Kopresipitasi Sintesis Zirkonia dari Zirkon .....	18
<b>BAB 3 METODE PENELITIAN</b>	
3.1. Alat dan Bahan .....	21
3.1.1. Alat .....	21
3.1.2. Bahan .....	21
3.2. Prosedur Kerja .....	22
3.2.1. Preparasi Pasir Zirkon .....	22
3.2.2. Sintesis Zirkonia ( $ZrO_2$ ) .....	23
3.3. Karakterisasi Material .....	25
3.3.1. Analisis Komposisi Elemen dalam Material .....	25
3.3.2. Analisis Pola Difraksi Sinar-X Material .....	25



3.3.3.	Analisis Termal Hasil Presipitasi .....	25
3.3.4.	Analisis Spektrum FTIR Zirkonia Hasil Sintesis .....	26
3.3.5.	Analisis Morfologi Serbuk Zirkonia .....	26
3.3.6.	Analisis Ukuran Partikel Zirkonia.....	26
3.5.	Diagram Alir Penelitian .....	27
<b>BAB 4 HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN</b>		
4.1	Analisis Pasir Zirkon .....	29
4.2.	Analisis Proses Sintesis Zirkonia.....	31
4.2.1.	Alkali Fusion .....	31
4.2.2.	Pelindian dengan Air .....	33
4.3.	Analisis Perilaku Termal Hasil Presipitasi .....	34
4.4.	Dekomposisi Zirkon. ....	35
4.5.	Analisis Pola XRD Zirkonia Hasil Sintesis.....	36
4.6.	Analisis Spektrum FTIR Serbuk Zirkonia Hasil Sintesis.....	39
4.7.	Analisis Komposisi Serbuk Zirkonia Hasil Sintesis. ....	41
4.8.	Analisis Ukuran Partikel dan Morfologi Serbuk Zirkonia Hasil Sintesis.....	41
4.9.	Pembahasan.....	43
<b>BAB 5 KESIMPULAN</b>		
5.1.	Kesimpulan.....	53
5.2.	Saran .....	54
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>		<b>55</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>		<b>61</b>
<b>BIOGRAFI PENULIS .....</b>		<b>75</b>



## DAFTAR TABEL

<b>Tabel 2.1</b>	Parameter Struktur Unit Sel untuk <i>c</i> -, <i>t</i> -, dan <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> .....	9
<b>Tabel 4.1</b>	Hasil Analisis XRF Sampel Pasir Zirkon.....	29
<b>Tabel 4.2</b>	Hasil Analisis XRF Sampel Pasir Zirkon Setelah Separasi Magnetik.....	30
<b>Tabel 4.3</b>	Hasil Analisis XRF Sampel Pasir Zirkon Setelah Ekstarksi Menggunakan Larutan HCl.....	31
<b>Tabel 4.4</b>	Hasil Analisis Estimasi Ukuran Kristal Zirkonia Hasil Sintesis Berdasarkan Pola XRD Menggunakan Program Maud.....	39
<b>Tabel 4.5</b>	Komposisi Serbuk Zirkonia Hasil Sintesis Berdasarkan Analisis XRF.....	41
<b>Tabel 4.6</b>	Ukuran Aglomerasi Partikel Rata-Rata Berdasarkan Hasil Pengukuran PSA.....	42



## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 2.1</b>	(a) Model Atomik Struktur Kristal Zirkon, (b) Desain Geometri Kristal Zirkon. Merah adalah Struktur Bisdisphenoid $ZrO_8$ dan Cokelat adalah Tetrahedron $SiO_4$ .....	6
<b>Gambar 2.2</b>	Butir Zirkon.....	6
<b>Gambar 2.3</b>	Diagram Fasa O-Zr dan Struktur Zirkonia Fasa Monoklinik pada Suhu Ruang (rt), Fasa Tetragonal pada Suhu Tinggi (ht1) dan Fasa Kubik pada Suhu Tinggi (ht2). Transisi Fasa yang Telah Diamati Terjadi pada Suhu 1205°C dan 2377°C .....	9
<b>Gambar 2.4</b>	Mekanisme Penguatan oleh Transformasi Fasa Tetragonal-Monoklinik Zirkonia .....	10
<b>Gambar 2.5</b>	Perubahan Luas Permukaan Spesifik Secara Teori sebagai Fungsi dari Ukuran Nanokristal.....	14
<b>Gambar 2.6</b>	Diagram Energi Bebas Skematis dari Zirkonia Monoklinik dan Tetragonal.....	15
<b>Gambar 2.7</b>	Tahapan Proses Hidroksilasi dan Dehidrasi pada Alkali Fusion Zirkon dengan NaOH.....	17
<b>Gambar 2.8</b>	Tahapan Proses Hidroksilasi dan Dehidrasi pada Alkali Fusion Zirkon dengan KOH.....	18
<b>Gambar 2.9</b>	(a) Struktur Cluster $[Zr(OH)_6]^{2-}$ , (b) Susunan Struktur Polimerisasi Prekursor dan (c) Struktur Skematis $Zr(OH)_4$ .....	19
<b>Gambar 3.1</b>	Pasir Zirkon yang Berasal dari Desa Kereng Pangi, Kalimantan Tengah.....	22
<b>Gambar 3.2</b>	Rangkuman Proses Sintesis Zirkonia.....	24
<b>Gambar 3.3</b>	Diagram Alir Penelitian.....	27
<b>Gambar 4.1</b>	Pasir Zirkon Sebelum dan Sesudah Separasi Magnetik serta Pengotor Magnetik yang Berhasil Dipisahkan .....	29
<b>Gambar 4.2</b>	Pola XRD Sampel Pasir Zirkon yang Telah Diseparasi Magnetik.....	30
<b>Gambar 4.3</b>	Hasil alkali fusion pada sampel (a) K700 dan (b) N700.....	31



<b>Gambar 4.4</b>	Pola XRD sampel setelah proses alkali fusion menggunakan KOH pada suhu 500°C (K500), 600°C (K600) dan 700°C (K700) selama 15 menit .....	32
<b>Gambar 4.5</b>	Pola XRD sampel setelah proses alkali fusion menggunakan NaOH pada suhu 500°C (K500), 600°C (K600) dan 700°C (K700) selama 15 menit.....	33
<b>Gambar 4.6</b>	Pola XRD dari endapan kering sampel K500, K600 dan K700 setelah dilindi dengan air.....	34
<b>Gambar 4.7</b>	Pola XRD dari endapan kering sampel N500, N600 dan N700 setelah dilindi dengan air.....	34
<b>Gambar 4.8</b>	Hasil analisis perilaku termal menggunakan DSC/TGA untuk sampel K700 dan N700 setelah proses presipitasi. ....	35
<b>Gambar 4.9</b>	Dekomposisi zirkon.....	36
<b>Gambar 4.10</b>	Serbuk Zirkonia Hasil Sintesis .....	37
<b>Gambar 4.11</b>	Pola XRD zirkonia hasil sintesis dari zirkon yang melalui proses alkali fusion dengan KOH pada suhu 700°C selama 3 jam .....	37
<b>Gambar 4.12</b>	Pola XRD standar zirkonia tetragonal dan kubik serta pola XRD sampel K700.....	38
<b>Gambar 4.13</b>	Pola XRD zirkonia hasil sintesis dari zirkon yang melalui proses alkali fusion dengan NaOH pada suhu 700°C selama 3 jam.....	39
<b>Gambar 4.14</b>	Spektra serapan FTIR serbuk zirkonia pada sampel K700 dan N700.....	40
<b>Gambar 4.15</b>	Distribusi Ukuran Aglomerasi Partikel Zirkonia Sampel Alkali Fusion dengan (a) KOH dan (b) NaOH.....	41
<b>Gambar 4.16</b>	Gambar SEM dari Serbuk Zirkonia Sampel (a) K700 dan (b) N700 .....	42



## BIOGRAFI PENULIS



Atin Nuryadin, berasal dari Desa Semayang, Kec. Kenohan, Kab. Kutai Kartanegara, Kalimantan Timur. Penulis lahir di Desa Liang pada tanggal 17 Juli 1990, merupakan anak kedua dari empat bersaudara pasangan Karsipi dan Maswati. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SDN 009 Desa Semayang, MTs Bahrul Ulum Desa Semayang, SMAN 1 Kota Bangun dan S1 Pendidikan Fisika

Universitas Mulawarman angkatan 2007. Setelah lulus S1 pada tahun 2011, penulis bekerja di Bank Mandiri Micro Bussines Cluster Samarinda 2 sebagai Cluster Admin. Penulis juga pernah menjadi staf pengajar honorer di FKIP Fisika Universitas Mulawarman. Pada tahun 2013 melalui Beasiswa Pendidikan Pascasarjana Dalam Negeri (BPP-DN), penulis berkesempatan untuk melanjutkan studi S2 di Jurusan Fisika Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) dengan bidang keahlian Fisika Material. Selama menjadi mahasiswa S2 Fisika ITS, penulis pernah mengikuti publikasi artikel ilmiah dalam seminar *The 2<sup>nd</sup> International Conference on Research, Implementation and Education of Mathematics and Science 2015 (2<sup>nd</sup> ICRIEMS)* di Yogyakarta. Akhir kata apabila ada kritik dan saran, dapat dikirimkan ke: a10smart@hotmail.com.



# BAB 1

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Penggunaan zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ ) dalam berbagai bidang teknologi untuk aplikasi industri saat ini semakin berkembang pesat. Hal tersebut jelas berkaitan dengan sifat mekanik, termal, listrik, kimia dan optik yang sangat baik dari zirkonia (Yamagata *et al.*, 2008). Zirkonia umumnya digunakan pada berbagai aplikasi seperti sebagai katalis, sensor oksigen, sel bahan bakar, dan lapisan pelindung panas pada permukaan logam (Kazemi *et al.*, 2011).

Senyawa zirkonia yang terdapat di alam tidak dapat langsung digunakan karena masih bercampur dengan unsur-unsur lain. Pada umumnya, zirkonia di alam ditemui dalam bentuk pasir zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) yang merupakan kombinasi alami dari zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ ) dan silika ( $\text{SiO}_2$ ) (Poernomo, 2012).

Pemurnian zirkonia dari pasir zirkon tidak mudah, karena zirkon merupakan salah satu senyawa yang paling stabil ( $\Delta G^\circ_{1400\text{K}} = 1.489,1 \text{ kJ/mol}$ ) (Abdelkader *et al.*, 2008). Ikatan antara zirkonia dan silika yang kuat yang menyebabkan mineral tersebut sangat stabil (Skidmore, 2005). Saat ini, banyak dikembangkan metode-metode sintesis zirkonia dari pasir zirkon. Semua metode pada umumnya memiliki tiga langkah utama. Pertama, dekomposisi zirkon secara kimia atau thermal. Kedua, pelarutan secara selektif dalam suatu pelarut. Ketiga, senyawa zirkonium dipisahkan dari sisa pengotor (Hanchar dan Finch, 2003).

Indonesia diketahui memiliki cadangan mineral zirkon yang sangat melimpah, seperti yang terdapat di Kepulauan Riau, Pulau Kalimantan dan Pulau Bangka. Mineral zirkon akan menjadi prospek yang sangat cerah sebagai sumber utama pembuatan bahan keramik berbasis zirkonia jika bahan mineral tersebut dapat diolah dengan cara yang tepat. Terlebih lagi dengan adanya larangan ekspor bahan mentah tambang yang diturunkan dari Pasal 2 Bab II Undang-Undang No. 4 Tahun 2009 tentang Pertambangan Mineral dan Batu Bara (Minerba), yaitu Peraturan Menteri Energi dan Sumber Daya Mineral (Permen ESDM) RI No. 07 Tahun 2012 tentang “Peningkatan Nilai Tambah Mineral Melalui Kegiatan



Pengolahan dan Pemurnian Mineral”. Khusus untuk komoditas zirkonium, maka di dalam Lampiran II Permen ESDM tersebut telah membatasi produk minimum komoditas zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ ) yang dijual ke luar negeri yaitu  $(\text{ZrO}_2 + \text{Hf}) > 99\%$  (Poernomo, 2012). Maka diperlukan teknik pengolahan zirkonia yang mampu meningkatkan kualitas zirkonia yang mempunyai tingkat kemurnian yang tinggi dengan biaya yang serendah mungkin.

Salah satu metode sintesis zirkonia dari pasir zirkon yang sering digunakan adalah metode alkali fusion, yaitu mereaksikan zirkon dan basa dengan perbandingan mol tertentu pada suhu tinggi. Jenis basa yang biasa digunakan dalam sintesis zirkonia adalah natrium hidroksida ( $\text{NaOH}$ ) dan natrium karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Namun karena titik lebur  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  adalah 2,5 kali lebih besar dari  $\text{NaOH}$  (masing-masing 858.1 dan 323 °C) menyebabkan  $\text{NaOH}$  menjadi lebih baik untuk digunakan (Lide, 2005). Alasan lain kenapa  $\text{NaOH}$  lebih dipilih karena efek lingkungan dari  $\text{CO}_2$  yang dihasilkan dari reaksi antara zirkon dan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Beberapa penelitian menemukan bahwa dihasilkan beberapa senyawa yang tidak larut dalam air, seperti  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  dan  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$ , ketika digunakan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dengan jumlah sedikit. Ini berarti bahwa sifat kimia dari basa yang digunakan memainkan peranan penting dalam dekomposisi zirkon pada proses alkali fusion (Wang *et al.*, 2015). Abdelkader dkk. (2008) melaporkan bahwa alkali fusion zirkon dengan campuran ekuimolar  $\text{KOH-NaOH}$  memerlukan suhu yang lebih rendah dibandingkan dengan hanya menggunakan  $\text{NaOH}$ . Penelitian lainnya melaporkan bahwa alkali fusion zirkon dengan 8 mol  $\text{NaOH}$  pada suhu 700°C dapat mengurangi waktu tahan dari 2 jam menjadi 15 menit (Biswas *et al.*, 2010). Telah banyak dilakukan penelitian tentang efektifitas penggunaan basa tertentu dalam proses alkali fusion, namun penelitian yang membandingkan secara langsung efektifitas dari jenis basa terhadap proses alkali fusion masih sangat sedikit. Pada penelitian ini dilakukan sintesis zirkonia dari pasir zirkon alam yang diperoleh dari Kereng Pangi, Kalimantan Tengah. Pada tahap alkali fusion digunakan dua jenis basa yang berbeda yaitu  $\text{NaOH}$  dan  $\text{KOH}$ . Diharapkan akan diperoleh hasil zirkonia paling maksimal dengan suhu yang paling rendah diantara kedua jenis basa yang digunakan. Variasi suhu yang digunakan dalam alkali fusion pada penelitian ini adalah 500°C, 600°C dan 700°C dengan waktu penahanan selama 15 menit.



## **1.2 Perumusan Masalah**

Perumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimana pengaruh KOH dan NaOH yang digunakan dalam alkali fusion pasir zirkon alam dari Kereng Pangi terhadap hasil sintesis zirkonia yang diperoleh pada suhu alkali fusion 500°C, 600°C dan 700°C dengan waktu penahanan selama 15 menit?
2. Bagaimana karakteristik komposisi fasa, ukuran kristal dan morfologi partikel serbuk zirkonia terhadap perlakuan basa yang berbeda?

## **1.3 Tujuan Penelitian**

Berdasarkan pada perumusan masalah diatas, maka tujuan dari penelitian ini adalah sintesis dan karakterisasi zirkonia hasil sintesis pasir zirkon yang berasal dari Kereng Pangi, Kalimantan Tengah dengan menggunakan metode alkali fusion-kopresipitasi.

## **1.4 Batasan Masalah**

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Pasir zirkon yang digunakan berasal dari Kereng Pangi, Kalimantan Tengah.
2. Jenis basa yang digunakan saat alkali fusion adalah NaOH dan KOH.
3. Perbandingan mol antara zirkon dan basa saat proses alkali fusion adalah 1:8.
4. Suhu yang digunakan saat alkali fusion adalah 500°C, 600°C dan 700°C dengan waktu penahanan selama 15 menit.
5. Sifat-sifat yang dikaji adalah estimasi ukuran kristal, komposisi fasa dan morfologi partikel serbuk zirkonia hasil sintesis.

## **1.5 Manfaat Penelitian**

Manfaat dari penelitian ini adalah:

1. Memberikan informasi tentang pemanfaatan dan peningkatan nilai tambah bahan alam berupa pasir zirkon yang dapat disintesis menjadi zirkonia yang mempunyai nilai ekonomis yang tinggi.
2. Menghasilkan paper ilmiah yang memberikan informasi tentang cara sintesis zirkonia dari pasir zirkon dengan kemurnian tinggi serta informasi





ukuran kristal, komposisi fasa dan mikrostruktur partikel zirkonia yang dihasilkan.

3. Memberikan informasi mengenai efektifitas penggunaan KOH dan NaOH sebagai basa pada proses alkali fusion dalam sintesis zirkonia dari pasir zirkon alam.



## BAB 2

### TINJAUAN PUSTAKA

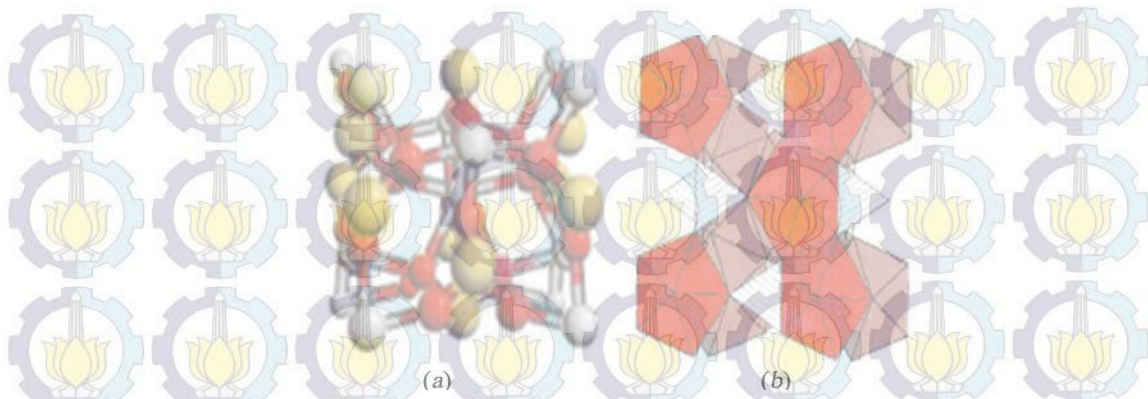
#### 2.1 Pasir Zirkon

Zirkon atau zirkonium silikat ( $\text{ZrSiO}_4$ ) telah dikenal sebagai batu permata dari zaman kuno. Nama zirkonium, berasal dari bahasa Arab, Zargon (emas berwarna) yang pada gilirannya berasal dari dua kata bahasa Persia, Zar (Emas) dan Gun (Warna) (Piconi dan Maccauro, 1990). Pasir zirkon merupakan mineral zirkonium yang paling berlimpah di alam. Zirkon merupakan kombinasi alami zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ ) dan silika ( $\text{SiO}_2$ ), yang terjadi sebagai mineral aksesori pada batuan beku yang kaya akan silika seperti granit, pegmatit dan nepheline syenite. Karena memiliki nilai gravitasi spesifik yang tinggi (4,6-4,8), pasir zirkon seringkali merupakan hasil ikutan dari pemrosesan pasir mineral berat (yang terutama ditemukan di sungai dan pantai) yang mengandung rutil, ilmenit, monasit, leucoxene, garnet, kyanite, epidot, amphiboles, biotit, apatit, magnetit, dan sebagainya (Biswas *et al.*, 2010). Pasir zirkon juga diperoleh dalam pemrosesan mineral tanah jarang (*rare earth*) (Skidemore, 2005).

Pasir zirkon murni memiliki massa jenis  $4,68 \text{ g/cm}^3$  dengan warna bervariasi seperti kekuningan, merah muda, kemerahan, kecokelatan, tidak berwarna, dan kadang-kadang berwarna hijau, biru atau hitam (Elsner, 2013). Zirkon bersifat nonkonduktor dan nonmagnetik, sehingga dapat dengan mudah dipisahkan dari mineral berat lainnya dengan memanfaatkan perbedaan berat jenis, perbedaan sifat magnetik dan perbedaan sifat konduktif. Zirkon memiliki melting point sekitar  $2.550^\circ\text{C}$  (Poernomo, 2012).

Zirkon mempunyai struktur tetragonal, dimana atom-atom zirkonium dan silikon dihubungkan oleh atom-atom oksigen, seperti pada Gambar 2.1. Meskipun zirkon memiliki rumus kimia  $\text{ZrSiO}_4$  atau  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ , pemeriksaan secara X-ray tidak memperlihatkan perbedaan yang signifikan antara atom-atom oksigen dalam struktur. Dapat disimpulkan bahwa tidak ada kelompok yang terpisah dari atom oksigen dan karena itu struktur  $\text{ZrSiO}_4$  memenuhi syarat. Namun, ada formasi yang luar biasa dari anion-anion tetrahedron kompleks,  $\text{Si}(\text{O})_4$ , di sekitar kation-kation

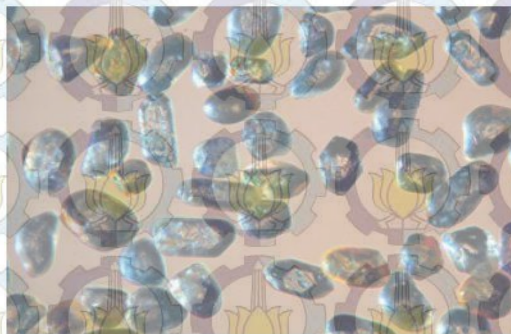




Gambar 2.1 (a) Model Atomik Struktur Kristal Zirkon, (b) Desain Geometri Kristal Zirkon. Merah adalah Struktur Bisdisphenoid  $\text{ZrO}_8$  dan Cokelat adalah Tetrahedron  $\text{SiO}_4$  (Manhique, 2003).

zirkonium. Penjelasan lain yang bisa membenarkan formulasi kedua,  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ , adalah kenyataan bahwa pada suhu tinggi senyawa dipisahkan menjadi dua bagian,  $\text{ZrO}_2$  dan  $\text{SiO}_2$  (Manhique, 2003).

Zirkon seringkali mengkristal dalam bentuk prisma tetragonal dengan sisi piramidal yang runcing dan tajam. Namun, dalam kondisi tertentu, zirkon dapat mengkristal dalam bentuk bulat elipsoidal (Pirkle dan Podmeyer, 1993). Beberapa peneliti meyakini bahwa bentuk bulat tersebut merupakan hasil kristalisasi sesungguhnya dari partikel zirkon akibat pendinginan magma, bukan merupakan perubahan akibat dari aus. Zirkon adalah mineral yang sangat tahan terhadap pengaruh kimia dan mekanik, sehingga bentuk kristal dan ukuran butirnya tidak mudah berubah dari bentuk semulanya. Bentuk fisik dari butir zirkon ditunjukkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2. Butir Zirkon (Pirkle dan Podmeyer, 1993).



Karena zirkon adalah salah satu mineral yang pertama kali mengkristal dari lelehan batuan beku, butir-butir zirkon sering terbungkus sebagai inklusi di dalam butiran mineral lainnya seperti feldspar atau kuarsa. Zirkon dibebaskan dari mineral-mineral pembungkus tersebut melalui mekanisme pelapukan. Batuan mineral yang di dalamnya mengandung zirkon yang berada di permukaan bumi lama-kelamaan akan mengalami pelapukan. Batuan yang rusak menjadi potongan kecil dan diangkut oleh berbagai agen geologi, seperti aliran air dan angin. Partikel-partikel ini akan terus terurai sehingga terbentuklah butir zirkon yang dibebaskan dari butir feldspar atau kuarsa (Pirkle dan Podmeyer, 1993).

Keberadaan deposit zirkon di Indonesia terdapat di daerah kepulauan Riau, Bangka-Belitung, dan pulau Kalimantan. Keberadaan zirkon di Indonesia telah dikenal sejak lama di perairan Bangka Belitung sebagai endapan alluvial bersama pasir timah dan mineral ikutan lainnya. Selain itu, zirkon juga terdapat di sepanjang aliran sungai pedalaman Kalimantan mengikuti penyebaran endapan alluvial emas dan rawa-rawa. Endapan-endapan yang mengandung zirkon di Pulau Kalimantan teridentifikasi dari hasil pendulangan aluvium untuk mendapatkan emas dan intan, yang hingga saat ini masih terbatas di daerah-daerah tertentu dalam wilayah Kalimantan Barat dan Kalimantan Tengah (Poernomo, 2012).

Zirkon pada dasarnya adalah sumber utama dan termurah dari zirkonia dan sangat stabil, secara kimia maupun termal. Untuk mengekstrak zirkonia dari zirkon diperlukan kondisi kimia dan termal yang agresif, atau suhu yang sangat tinggi untuk memutus ikatan antara dua oksida ( $ZrO_2$  dan  $SiO_2$ ) (Manhique, 2003).

## **2.2 Zirkonia ( $ZrO_2$ )**

Zirkonia atau zirkonium oksida ( $ZrO_2$ ) adalah oksida paling stabil dari zirkonium yang merupakan bahan refraktori yang sangat baik. Zirkonia murni memiliki bentuk serbuk putih dengan titik lebur  $2.710 \pm 35^\circ C$  (Manhique, 2003). Zirkonia bersifat keras, kuat dan inert secara kimia, dengan titik lebur yang tinggi, koefisien gesek yang rendah serta panas jenis yang rendah. Zirkonia bersifat isolator termal yang sangat baik dan bersifat biokompatibel. Sifat-sifat intrinsik tersebut membuat zirkonia digunakan pada berbagai bidang ilmiah dan teknologi.



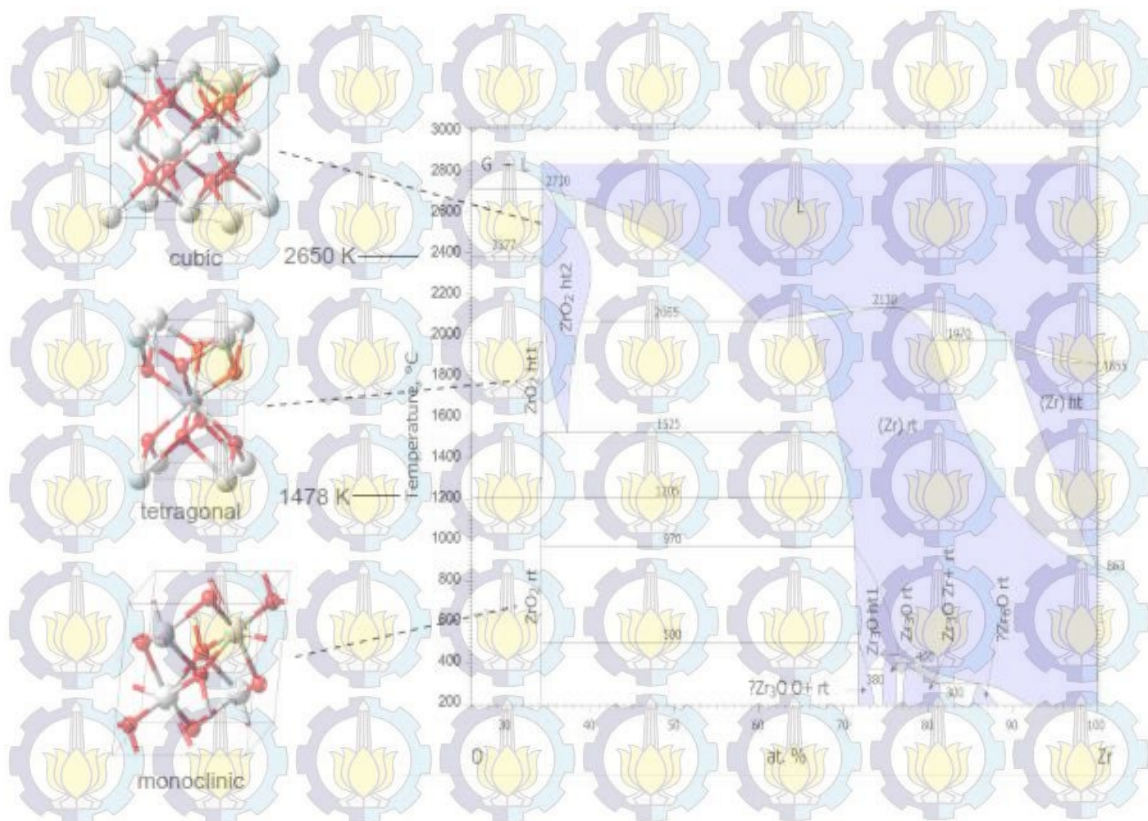
Penggunaan zirkonia dalam berbagai bidang teknologi untuk aplikasi industri saat ini semakin berkembang pesat. Hal tersebut jelas berkaitan dengan sifat mekanik, termal, listrik, kimia dan optik yang sangat baik dari zirkonia (Yamagata *et al.*, 2008). Zirkonia adalah material keramik yang dijuluki “material masa depan” karena dapat diperoleh dari pasir. Pasir terkandung sekitar 25% dari kerak Bumi, dibandingkan dengan semua logam yang hanya sekitar 1% dari kerak Bumi (Affatato *et al.* 2001).

Zirkonia atau zirkonium oksida ( $\text{ZrO}_2$ ) adalah salah satu bahan keramik yang memiliki beberapa keunggulan dibandingkan dengan beberapa jenis keramik lainnya, diantara keunggulannya tersebut antara lain adalah mempunyai ketangguhan dan kekuatan yang relatif tinggi. Dibalik keunggulannya tersebut, zirkonia juga mempunyai beberapa kelemahan yang antara lain adalah dimana bentuk kristalnya sangat tidak stabil, dalam arti kata bahwa zirkonia di alam hampir tidak pernah dijumpai dalam bentuk senyawa tunggal ( $\text{ZrO}_2$ ), tetapi selalu bercampur dengan senyawa lain (Priyono dan Febrianto, 2012). Pada umumnya di alam seringkali dijumpai dalam bentuk senyawa zirkonium silikat ( $\text{ZrSiO}_4$ ) yang biasa disebut sebagai zirkon, sehingga harus dimurnikan atau distabilkan terlebih dahulu untuk memperoleh zirkonia.

Zirkonia mempunyai struktur flourite kubik, walaupun begitu pada kenyataannya terdapat tiga bentuk kristal yang berbeda (polimorf) dari zirkonia yaitu fasa kubik, tetragonal, dan monoklinik. Ketiga bentuk kristal tersebut dibedakan oleh kesimetrian kristal yang ditentukan oleh jarak antar atom, bukan oleh nomor koordinasi ion (Chiang *et al.*, 1997). Pada suhu rendah, fasa zirkonia yang paling stabil adalah bentuk monoklinik, yang terjadi secara natural sebagai mineral baddeleyite. Pada suhu di atas  $1.205^\circ\text{C}$  sampai  $2.377^\circ\text{C}$  dan tekanan ambien, fasa zirkonia tetragonal secara termodinamika menjadi stabil. Pada suhu di atas  $2.377^\circ\text{C}$  sampai  $2.710^\circ\text{C}$ , fasa zirkonia berubah menjadi kubik dengan struktur *flourite* dan mencair pada suhu di atas  $2710^\circ\text{C}$ . Diagram fasa O-Zr dan tiga struktur kristal dari zirkonia ditunjukkan pada Gambar 2.3.

Nilai parameter struktur untuk setiap fasa zirkonia diperlihatkan pada Tabel 2.1. Saat ini telah ditemukan fasa zirkonia orthorombik yang terbentuk pada tekanan tinggi allotropik, dimana fasa ini bersifat metastabil pada tekanan atmosfer





Gambar 2.3 Diagram Fasa O-Zr dan Struktur Zirkonia Fasa Monoklinik pada Suhu Ruang (rt), Fasa Tetragonal pada Suhu Tinggi (ht1) dan Fasa Kubik pada Suhu Tinggi (ht2). Transisi Fasa yang Telah Diamati Terjadi pada Suhu 1205°C dan 2377°C (Material Design, 2009).

Tabel 2.1 Parameter Struktur Unit Sel untuk *c*-, *t*-, dan *m*-ZrO<sub>2</sub>

Fasa	Parameter	Nilai Parameter
<i>c</i> -ZrO <sub>2</sub> ( <i>Fm3m</i> )	<i>a</i> (Å)	5,145
	<i>a</i> (Å)	3,642
<i>t</i> -ZrO <sub>2</sub> ( <i>P4<sub>2</sub>/nmc</i> )	<i>c</i> (Å)	5,295
	O (0, 0,5, <i>z</i> )	0,196
<i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> ( <i>P2<sub>1</sub>/c</i> )	<i>a</i> (Å)	5,211
	<i>b</i> (Å)	5,286
	<i>c</i> (Å)	5,388
	$\beta$ (°)	99,590
<i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> ( <i>P2<sub>1</sub>/c</i> )	Zr1 ( <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i> )	(0,277, 0,043, 0,210)
	O1 ( <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i> )	(0,070, 0,336, 0,343)
	O2 ( <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i> )	(0,450, 0,758, 0,478)

Sumber: Wang *et al.*, 2004



dan akan kembali ke fasa monoklinik (Srinivasan *et al.* 1991). Fasa kubik dan tetragonal dalam zirkonia butir kasar bersifat tidak stabil pada suhu ruangan, sungguh disayangkan karena fasa ini lebih berguna dibandingkan fasa monoklinik. Sehingga banyak kation divalent dan trivalent (seperti  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , dan ion-ion tanah jarang termasuk  $Y^{3+}$  dan  $Sc^{3+}$ ) didoping ke dalam zirkonia untuk menstabilkan fasa kubik dan tetragonal pada suhu ruang (Xu *et al.* 2004).

Ketangguhan retak zirkonia lebih baik karena pada proses sintering zirkonia terjadi perubahan transformasi kristal dari fasa monoklinik ke tetragonal (metastabil) dan akan berubah ke phase monoklinik (stabil) kembali bila ada tegangan sehingga menyebabkan adanya mekanisme penguatan (*toughening mechanism*) (Hartono, 2012). Transformasi struktur zirkonia tetragonal ke monoklinik tidak hanya melibatkan perubahan simetri kristal tetapi juga ekspansi volum sekitar 4,7% (Chiang *et al.*, 1997). Transformasi fasa zirkonia tetragonal ke monoklinik dapat meningkatkan ketangguhan matriks keramik tiga sampai empat kali lipat. Efek ketangguhan ini berhubungan dengan interaksi dari medan tegangan pada ujung retakan yang merambat dengan partikel zirkonia tetragonal metastabil. Mekanisme penguatan dikaitkan dengan disipasi energi dari retakan yang merambat oleh nukleasi transformasi fasa tetragonal ke monoklinik di daerah tegangan di ujung retakan, diikuti oleh terbentuknya tegangan tekan pada ujung retakan yang akan menjadi penghalang energi retakan. Seperti diperlihatkan pada



Gambar 2.4 Mekanisme Penguatan oleh Transformasi Fasa Tetragonal-Monoklinik Zirkonia (Helvey, 2008).



Gambar 2.4, tegangan tekan tersebut dihasilkan dari ekspansi volume dari partikel zirkonia yang bertransformasi yang terletak di zona transformasi retakan (Kriven, 1995).

Zirkonia merupakan oksida amfoter dimana bisa bertindak sebagai basa dengan asam kuat dan bertindak sebagai asam dengan basa kuat. Pada kedua kasus tersebut, zirkonia berbentuk garam yang relatif stabil. Pada umumnya, garam dengan asam kuat dan asam fluorida akan larut dalam air. Larutan cairan garam zirkonium dalam air dapat diperoleh dari hidrolisis, membentuk garam hidroksi atau oksida (Manhique, 2003). Hal ini dapat dilihat dari reaksi zirkonium klorida berikut:



Zirkonia larut dalam lelehan basa, seperti natrium dan kalium, membentuk alkali metazirkonat. Zirkonia tidak dapat direduksi oleh logam alkali dibawah kondisi normal, akan tetapi dapat direduksi pada suhu yang tinggi dimana logam akan menjadi volatil (Manhique, 2003).

### 2.3 Mekanisme Stabilisasi Fasa Metastabil Zirkonia Tetragonal pada Suhu Ruang

Zirkonia monoklinik, merupakan fasa zirkonia yang stabil pada suhu rendah, nomor koordinasi dari kation  $\text{Zr}^{4+}$  adalah 7, sedangkan pada tetragonal dan kubik adalah 8. Kekuatan kovalen alami dari ikatan Zr-O lebih cenderung membentuk sebuah nomor koordinasi lipat 7, dan sebagai hasilnya,  $\text{ZrO}_2$  - monoklinik stabil secara termodinamika pada suhu rendah (terutama pada suhu ruang) (Shukla dan Seal, 2005). Vakansi ion oksigen pada kisi  $\text{ZrO}_2$  dapat dihasilkan pada temperatur tinggi dibawah tekanan parsial oksigen yang rendah. Vakansi ion oksigen yang terjadi pada suhu tinggi, menyebabkan stabilisasi struktur tetragonal (yang memerlukan konsentrasi vakansi ion oksigen yang sedikit) dan kubik (yang memerlukan konsentrasi vakansi ion yang banyak) pada suhu tinggi. Pada zirkonia mikrokristal ( $>1 \mu\text{m}$ ), mekanisme stabilisasi fasa tetragonal dan kubik dilakukan dengan cara memberikan doping logam di, tri dan tetravalent



oksida seperti kalsium, magnesium, yttrium, lanthanum, ytterbium dan cerium (Bechepeche *et al.*, 1999).

Fasa zirkonia tetragonal tidak bisa dipertahankan melalui *quenching*, namun fasa zirkonia tetragonal dapat dihasilkan pada suhu ruang melalui kalsinasi hidroksida zirkonium amorf. Hidroksida zirkonium amorf atau zirkonium hidrat adalah material prekursor untuk menghasilkan zirkonia. Sifat zirkonia yang dihasilkan bergantung pada kondisi sintesis yang digunakan untuk menghasilkan zirkonia hidrat amorf. Endapan zirkonia hidrat diperoleh dari larutan garam zirkonium melalui penambahan basa atau melalui hidrolisis zirkonium hidroksida melalui penambahan air. Urutan fasa yang muncul dari hasil pengamatan pada kalsinasi zirkonium hidrat hasil sintesis dengan metode presipitasi adalah sebagai berikut (Alper, 2013):

amorf  $\rightarrow$  tetragonal + monoklinik  $\rightarrow$  monoklinik

Alasan stabilnya fasa tetragonal pada suhu ruang masih menjadi perdebatan. Namun tiga teori berikut mencoba untuk menjelaskan terbentuknya fasa metastabil zirkonia tetragonal pada suhu ruang. Pertama, fasa zirkonia tetragonal stabil pada suhu ruang disebabkan oleh anion impuritas yang ada pada kisi kristal zirkonia yang bertindak sebagai penstabil. Teori kedua, diusulkan oleh Garvie (1965) dan didukung oleh Bailey dkk. (1972), stabilisasi fasa zirkonia tetragonal disebabkan karena energi permukaan dari fasa tetragonal yang lebih rendah dibandingkan monoklinik. Pada teori ketiga, diusulkan oleh Livage dkk. (1968), pembentukan fasa zirkonia tetragonal metastabil disebabkan oleh kemiripan struktur antara fasa zirkonia tetragonal dan prekursor zirkonium hidroksida amorf (Isfahani, 2012).

Kehadiran anion impuritas seperti  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , dan  $\text{PO}_4^{3-}$ , di dalam atau permukaan kisi  $\text{ZrO}_2$  dikatakan dapat menyebabkan stabilisasi fasa zirkonia tetragonal pada suhu ruang (Shukla dan Seal, 2005). Seperti penelitian yang dilakukan oleh Cypres dkk. (1963), yang melakukan sintesis zirkonia tetragonal nanokristal melalui pemanasan  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  dan menemukan adanya ikatan gugus  $-\text{OH}$  (0,75% berat) di dalam kisi zirkonia tetragonal. Kalsinasi pada temperatur yang lebih tinggi ( $900^\circ\text{C}$ ) akan menghilangkan ikatan gugus  $-\text{OH}$  dan perubahan fasa tetragonal ke monoklinik akan terjadi secara bertahap. Disimpulkan bahwa stabilisasi zirkonia tetragonal pada suhu ruang disebabkan oleh ikatan gugus

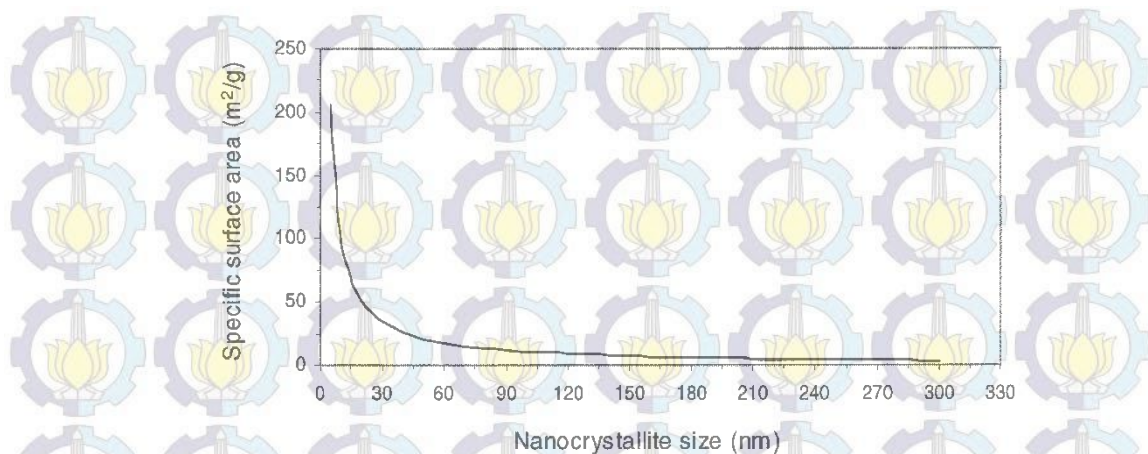


-OH dalam kisi zirkonia. Namun, Mitsuhashi dkk. (1974) tidak menemukan adanya ikatan gugus -OH di dalam kisi nanokristal zirkonia tetragonal, sehingga peranan gugus -OH dalam stabilisasi zirkonia tetragonal pada suhu ruang masih diperdebatkan. Penelitian lainnya yang dilakukan oleh Wu dan Yu (1990), yang melakukan sintesis zirkonia nanokristal menggunakan metode presipitasi dengan kehadiran  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan penambahan ion  $\text{SO}_4^{2-}$  ke dalam struktur  $\text{ZrO}_2$ . Ditemukan bahwa semakin besar jumlah  $\text{SO}_4^{2-}$  dalam struktur zirkonia, secara drastis akan meningkatkan kemampuan untuk mempertahankan fasa tetragonal pada temperatur kalsinasi yang lebih tinggi. Penyerapan anion  $\text{SO}_4^{2-}$  menghalangi transformasi fasa zirkonia tetragonal ke monoklinik dengan menutupi permukaan situs vakansi oksigen selama pemanasan, dan akan menghalangi masuknya ion oksigen kembali selama pendinginan yang menyebabkan perubahan fasa ke monoklinik (Štefanić dan Musić, 2002). Selain itu, ion  $\text{SO}_4^{2-}$  yang terserap akan menghindari lepasnya gugus -OH dari struktur zirkonia amorf selama proses pemanasan, sehingga akan meningkatkan suhu kristalisasi.

Pada teori yang kedua disebutkan bahwa stabilisasi fasa zirkonia tetragonal disebabkan karena energi permukaan dari fasa tetragonal yang lebih rendah dibandingkan monoklinik. Garvie (1965) pertama kali mendemonstrasikan peranan ukuran nanokristal zirkonia dalam stabilisasi fasa tetragonal pada suhu ruang tanpa doping impuritas. Ditemukan bahwa kalsinasi serbuk hasil presipitasi zirkonium hidroksida pada suhu rendah menghasilkan 100% fasa tetragonal pada suhu ruang. Pada suhu yang lebih tinggi, terjadi transformasi fasa tetragonal-monoklinik, kenaikan suhu lebih lanjut akan menghasilkan 100% fasa monoklinik. Analisis ukuran kristal melalui XRD, ditemukan bahwa fasa zirkonia tetragonal stabil jika ukuran kristal maksimal 30 nm.

Untuk mendukung pernyataan bahwa zirkonia tetragonal stabil dengan ukuran kristal di bawah 30 nm, Garvie menjelaskan bahwa luas permukaan spesifik serbuk zirkonia nanokristal meningkat secara drastis pada ukuran kristal di bawah 30 nm. Perubahan luas permukaan spesifik ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) secara teori sebagai fungsi dari ukuran nanokristal  $D$  (nm) diperlihatkan pada Gambar 2.5. Zirkonia nanokristal di bawah 30 nm memiliki kelebihan energi relatif terhadap kristal tunggal yang besar, hal ini berkaitan dengan energi permukaan. Kelebihan energi akan meningkat





Gambar 2.5 Perubahan Luas Permukaan Spesifik Secara Teori sebagai Fungsi dari Ukuran Nanokristal (Shukla dan Seal, 2005)

seiring berkurangnya ukuran kristal. Stabilisasi fasa tetragonal dengan ukuran kristal di bawah 30 nm pada suhu ruang disebabkan oleh peningkatan luas permukaan spesifik dan kelebihan energi di bawah ukuran kritis (30 nm). Ketika serbuk zirkonia dipanaskan, pertumbuhan kristal terjadi, sehingga luas permukaan spesifik dan kelebihan energi berkurang. Secara bertahap, transformasi fasa ke struktur monoklinik terjadi.

Pada temperatur perubahan fasa, energi bebas volume fasa monoklinik dan tetragonal harus sama, yaitu

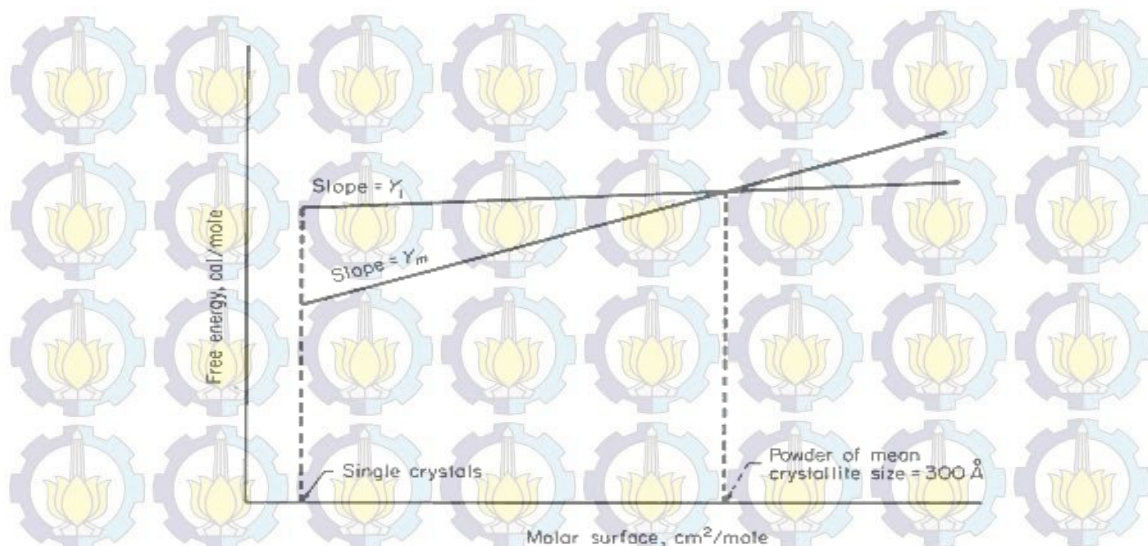
$$G_t + \gamma_t A_t = G_m + \gamma_m A_m \quad (2.3)$$

$$\Delta G_{m \rightarrow t} = G_t - G_m = \gamma_m A_m - \gamma_t A_t \quad (2.4)$$

dimana  $G$  adalah energi bebas volume zirkonia,  $\gamma$  energi bebas permukaan dan  $A$  adalah luas permukaan spesifik (Shukla dan Seal, 2005). Diagram energi bebas secara skematis ditunjukkan pada Gambar 2.6. Namun menurut Mitsunashi (1974), sangat sering terjadi bahwa diameter partikel tetragonal  $> 100$  nm dan diameter partikel monoklinik stabil  $< 10$  nm pada suhu ruang, mengindikasikan bahwa stabilitas fasa metastabil tidak dapat cukup menjelaskan melalui teori energi permukaan.

Pada teori ketiga disebutkan bahwa pembentukan fasa zirkonia tetragonal metastabil pada suhu ruang disebabkan oleh kemiripan struktur antara fasa zirkonia tetragonal dan prekursor zirkonium hidroksida amorf. Serbuk zirkonia nanokristal yang disintesis melalui teknik kimia basah, selalu menunjukkan struktur amorf





Gambar 2.6 Diagram Energi Bebas Skematis dari Zirkonia Monoklinik dan Tetragonal (Garvie, 1965)

ketika dikeringkan. Fasa tetragonal akan muncul dari zirkonia amorf tersebut ketika dipanaskan pada temperatur rendah. Hal ini berkaitan dengan kemiripan struktur antara fasa zirkonia tetragonal dengan prekursor zirkonium hidroksida amorf.

Livage dkk. (1968) menentukan bahwa jarak interatomik Zr-Zr pada zirkonium hidroksida amorf kering sama dengan jarak interatomik Zr-Zr pada bidang (111) zirkonia tetragonal. Sehingga disimpulkan bahwa jarak interatomik dari prekursor zirkonium hidroksida amorf mengakibatkan kristalisasi dari fasa tetragonal yang akan terjadi pertama kali setelah struktur amorf. Keramidas dan White (1974) menyimpulkan bahwa zirkonium hidroksida amorf tersusun atas nanokristal-nanokristal tetragonal kecil (1,5–3,0 nm), yang bertindak sebagai nukleus untuk kristalisasi topotatik dari fasa tetragonal selama perlakuan panas.

Terjadinya fasa metastabil telah dijelaskan oleh Ostwald dalam penelitiannya mengenai kristalisasi dari larutan. Berdasarkan pada penelitian eksperimen, Ostwald membuat postulat *Step Rule*, yaitu jika sebuah reaksi menghasilkan beberapa polimorf, secara termodinamika fasa yang paling tidak stabil muncul pertama, yang disebabkan karena kecepatan kristalisasinya (Kurapova dan Konakov, 2013). Semakin tinggi energi Gibbs pembentukan suatu fasa, semakin cepat kristalisasi dari fasa tersebut terjadi, dan semakin besar kemungkinan proses tersebut. Dari ketiga teori yang dijelaskan di atas, masih ada teori lain yang mencoba menjelaskan tentang stabilisasi fasa zirkonia tetragonal



pada suhu ruang, seperti pengaruh dari regangan kisi, cacat kisi (vakansi oksigen), dan lain sebagainya (Štefanić *et al.*, 2000).

#### **2.4 Alkali Fusion dalam Sintesis Zirkonia dari Zirkon**

Zirkon adalah salah satu senyawa yang paling stabil ( $\Delta G^{\circ}_{1400K} = 1489,1$  kJ/mol) (Abdelkader *et al.*, 2008). Dekomposisi zirkon tidak mudah untuk dilakukan karena sifatnya yang stabil baik secara kimia maupun fisika. Pada tekanan atmosfer, zirkon akan terdekomposisi menjadi  $ZrO_2$  dan  $SiO_2$  hanya pada suhu di atas  $1690^{\circ}C$ , sehingga perlu senyawa katalis untuk menurunkan suhu dekomposisi tersebut. Salah satu metode yang dilakukan untuk menurunkan suhu dekomposisi zirkon adalah alkali fusion. Alkali fusion dilakukan dengan mereaksikan zirkon dan basa dengan perbandingan mol tertentu pada suhu tinggi.

Alkali fusion sangat umum digunakan dalam sintesis zirkonia dari pasir zirkon. Jenis basa yang digunakan pada proses ini dapat berbeda-beda, seperti natrium hidroksida, natrium karbonat dan kalsium karbonat. Alkali fusion terhadap konsentrat zirkon memberikan fleksibilitas yang baik, sederhana dan membutuhkan biaya modal dan operasi yang murah karena tidak memerlukan peralatan dan bahan reaksi yang mahal (Dutra *et al.*, 2012).

Pada dasarnya proses alkali fusion terhadap pasir zirkon adalah untuk melepaskan ikatan komponen  $SiO_2$  dalam mineral zirkon. Komponen  $SiO_2$  dalam mineral zirkon membentuk ikatan kimia yang kuat sehingga tidak dapat dipisahkan secara fisik maupun dilarutkan dengan menggunakan pelarut yang umum (Sulistiyono dan Sajuti, 1996). Proses alkali fusion merupakan cara paling efektif dalam ekstraksi komponen bernilai dari mineral yang berikatan dengan silikat. Selama proses alkali fusion, ikatan kuat antara zirkonium dan silikon dipecah oleh lelehan basa. Sehingga dapat dihasilkan zirkonium dengan kemurnian tinggi melalui proses pemisahan selanjutnya, seperti pelindian dengan air dan asam.

Zirkon dapat dengan mudah diuraikan dengan alkali fusion pada titik leleh, menjadi orthosilikat dan ortozirkonat atau logam zirkonium silikat (Manhique, 2003). Dengan menggunakan bantuan basa dan proses pada suhu alkali fusion yang tinggi, maka ikatan  $SiO_2$  dapat lepas dari mineral zirkon kemudian berikatan dengan basa. Dengan terlepasnya ikatan tersebut maka diperoleh suatu senyawa

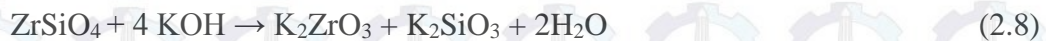


yang akan lebih mudah untuk dilarutkan. Selama alkali fusion, zirkon dipanaskan bersama NaOH pada suhu 750°C, sesuai dengan reaksi berikut (Liu *et al.*, 2014):

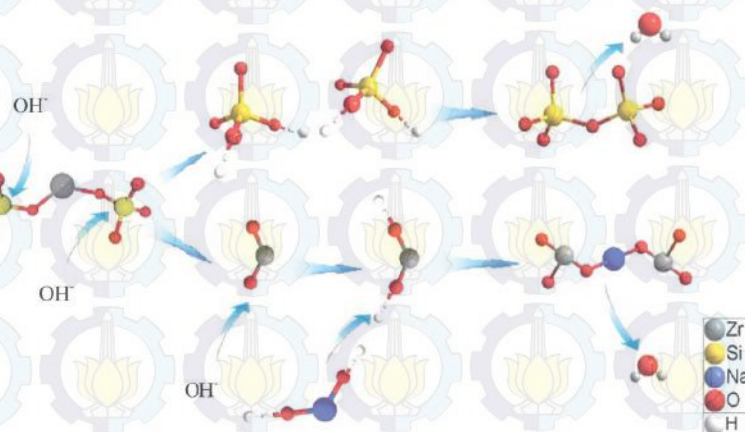


Hidroksilasi dan dehidrasi memainkan peranan penting dalam transformasi struktur dari silikat. Dari penelitian Wang dkk. (2015), dikemukakan bahwa ion  $\text{OH}^-$  pada leburan NaOH memutuskan dua ikatan Si-O dari  $\text{SiO}_4$  tetrahedral pada kisi  $\text{ZrSiO}_4$ , dan atom Si kemudian membentuk ikatan kimia dengan hidroksil dalam proses hidroksilasi, sedangkan Zr terlepas dari silikat dalam bentuk oksida. Tahapan proses hidroksilasi dan dehidrasi pada Alkali Fusion Zirkon dengan NaOH ditunjukkan pada Gambar 2.7. Oksida dari Zr kemudian berikatan dengan  $\text{OH}^-$  dan bereaksi dengan NaOH, membentuk senyawa natrium zirkonat pada proses dehidrasi. Begitu juga pada silikat, melepaskan ikatan  $-\text{OH}$  pada proses dehidrasi dan berikatan dengan Na membentuk senyawa natrium silikat.

Jika KOH yang digunakan sebagai basa pada alkali fusion zirkon, maka salah satu reaksi yang mungkin terjadi adalah (Abdelkader *et al.*, 2008):

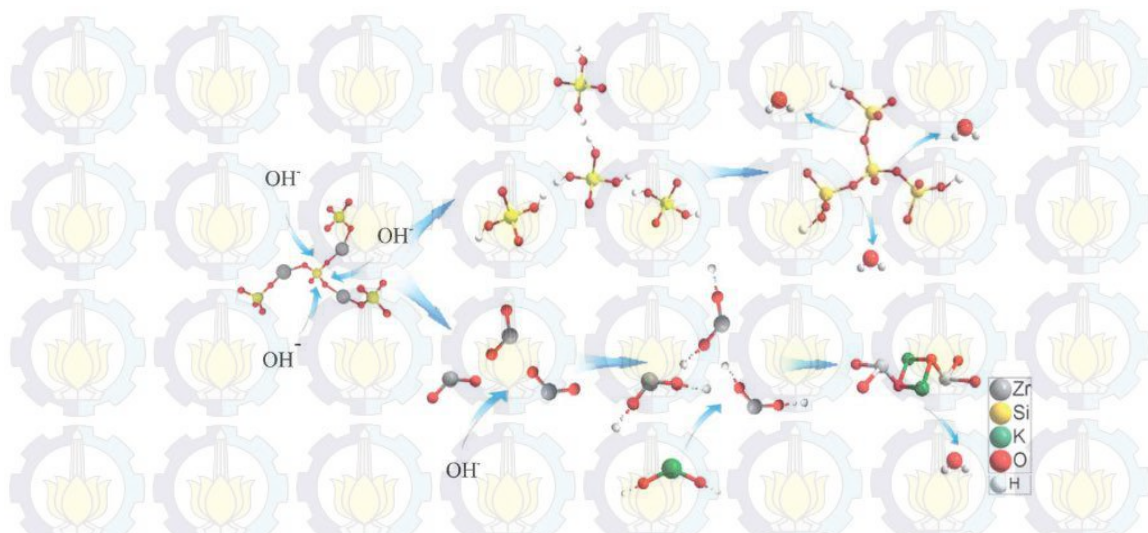


Tahapan proses hidroksilasi dan dehidrasi pada Alkali Fusion Zirkon dengan KOH ditunjukkan pada Gambar 2.8. Pada proses ini, Wang dkk. (2015) mengemukakan bahwa leburan KOH memutuskan ikatan Si-O pada kisi  $\text{ZrSiO}_4$  dan membentuk



Gambar 2.7 Tahapan Proses Hidroksilasi dan Dehidrasi pada Alkali Fusion Zirkon dengan NaOH (Wang *et al.*, 2015)





Gambar 2.8 Tahapan Proses Hidroksilasi dan Dehidrasi pada Alkali Fusion Zirkon dengan KOH (Wang *et al.*, 2015)

ikatan Si-O-Si melalui proses hidroksilasi dan dehidrasi, tetapi kuatnya basa akan meningkatkan kerusakan yang lebih luas pada  $\text{SiO}_4$  tetrahedral, yang akan menghasilkan produk tengah yang berbeda. Leburan KOH memutuskan tiga ikatan dari  $\text{SiO}_4$  tetrahedral, dan atom Si membentuk ikatan dengan  $\text{OH}^-$  dalam tiga arah, kemudian silanol berubah menjadi *phyllosilicate* melalui kondensasi dehidrasi dari Si-OH pada temperatur tinggi.

## 2.5 Kopresipitasi Sintesis Zirkonia dari Zirkon

Sebelum dilakukan proses kopresipitasi dalam sintesis zirkonia, sampel hasil alkali fusion dilindi dengan air dan kemudian dilindi dengan HCl untuk menghasilkan larutan  $\text{ZrOCl}_2$ . Larutan  $\text{ZrOCl}_2$  kemudian dicampur dengan larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$  untuk proses kopresipitasi. Pelindian dengan air akan memisahkan natrium zirkonat ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ), natrium metasilikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), dan natrium orthosilikat ( $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ) yang terbentuk selama proses alkali fusion.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  dan NaOH berlebih larut dalam air, sedangkan  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  akan mengendap. Pada  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ , zirkonium dan silikon dapat dipisahkan melalui pelindian HCl dengan reaksi sebagai berikut (Liu *et al.*, 2014):



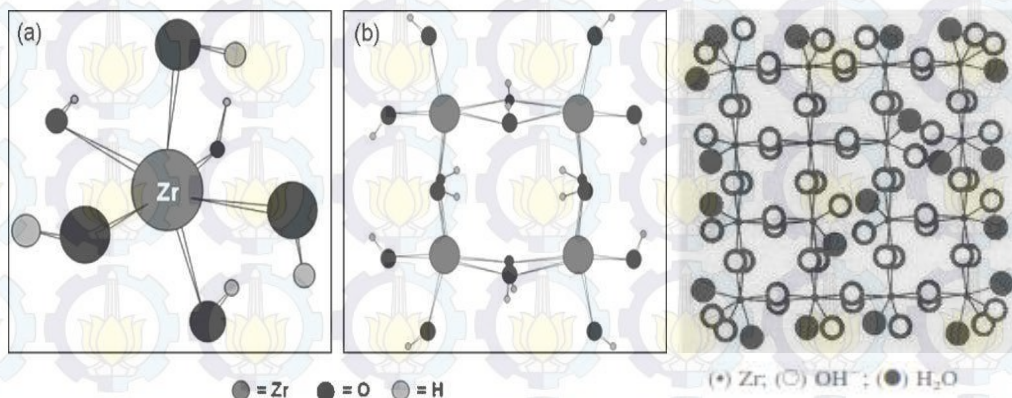
Metode kopresipitasi adalah salah satu metode sintesis senyawa anorganik yang didasarkan pada pengendapan lebih dari satu substansi secara bersama-sama ketika melewati titik jenuhnya. Kopresipitasi merupakan proses kimia yang



memainkan peran penting dalam mempersiapkan produk akhir dengan meminimalkan masalah yang terkait dengan difusi dan pengotor (Caffarena *et al.*, 2006). Metode kopresipitasi sering dipilih dalam sintesis kimia karena termasuk metode yang relatif murah dan mudah dalam hal produksi dibandingkan dengan metode lainnya karena hanya memerlukan suhu yang rendah dan ukuran partikel produk dapat dikontrol.

Dengan metode kopresipitasi, akan dihasilkan senyawa zirkonium hidroksida. Struktur molekul kompleks hasil presipitasi mengandung jumlah air yang bervariasi baik dalam bentuk zirkonia hidroksida  $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  atau zirkonia hidrat  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Huang *et al.*, 2001). Ini menunjukkan bahwa Zr mempunyai bilangan koordinasi yang lebih tinggi jika dalam keadaan hidrat dibandingkan dalam keadaan oksida tanpa hidrat. Berdasarkan pada penelitian yang telah dilakukan oleh Chen dkk. (2004), pada rentang pH 7-10,5, *cluster* monomer yang paling utama adalah  $[\text{Zr}(\text{OH})_6]^{2-}$ . *Cluster* monomer  $[\text{Zr}(\text{OH})_6]^{2-}$  dan struktur skematis dari  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  diperlihatkan pada Gambar 2.9. Pada pH rentang tersebut cenderung akan dihasilkan fasa zirkonia tetragonal dengan penambahan alkali secara lambat. Mekanisme pembentukan ikatan Zr-OH dan fasa zirkonia yang akan dihasilkan bergantung pada gugus hidroksil penghubung, struktur monomer, kecepatan polimerisasi dan pH larutan prekursor.

Larutan untuk proses kopresipitasi yang biasa digunakan dalam sintesis zirkonia adalah larutan alkali atau amonia. Larutan amonia lebih dipilih karena lebih mudah dipisahkan dari gel selama proses filtrasi dan pengeringan (Kurapova

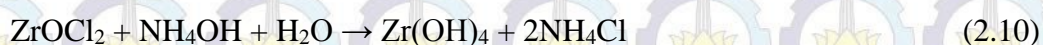


Gambar 2.9 (a) Struktur *Cluster*  $[\text{Zr}(\text{OH})_6]^{2-}$ , (b) Susunan Struktur Polimerisasi Prekursor (Sharkar *et al.*, 2006) dan (c) Struktur Skematis  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  (Huang *et al.*, 2001)



dan Konakov, 2014). Kopresipitasi menghasilkan gel amorf zirkonia hidroksida. Kopresipitasi merupakan metode analitis yang diterapkan untuk ion-ion dalam larutan. Secara sederhana, dalam proses kopresipitasi  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , ion-ion  $\text{Zr}^{4+}$  yang berasal dari larutan  $\text{ZrOCl}_2$  bergabung dengan ion  $\text{OH}^-$  yang berasal dari larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$  dalam konsentrasi yang cukup untuk melebihi kelarutan senyawa yang dihasilkan dan menghasilkan larutan jenuh. Nukleasi dan pertumbuhan kristal terjadi yang kemudian secara bertahap menghasilkan endapan.

Larutan  $\text{ZrOCl}_2$  dilarutkan ke dalam air, dan ditambahkan larutan ammonia sehingga diperoleh endapan zirkonium hidroksida menurut reaksi (Rana *et al.*, 2007):



Endapan berbentuk gel zirkonium hidroksida ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ) dicuci dengan air untuk menghilangkan klorin. Gel dipisahkan dengan penyaringan dan kemudian dikeringkan dan dikalsinasi untuk memperoleh serbuk zirkonia (Cardarelli, 2008):



Dengan metode ini, ukuran butir, bentuk partikel, ukuran aglomerat, dan luas permukaan spesifik dapat dimodifikasi dalam tingkat tertentu dengan mengontrol kondisi pengendapan dan kalsinasi.



## BAB 3

### METODE PENELITIAN

#### 3.1 Alat dan Bahan

##### 3.1.1 Alat

Preparasi awal pasir dilakukan dengan menggunakan magnet batang, *ultrasonic cleaner* dan *planetary ball mill*. Proses alkali fusion dan kalsinasi pada penelitian ini dilakukan di dalam *furnace* listrik Thermolyne BenchTop Muffle 1200. *Hotplate stirrer Ciramec* dan batang pengaduk magnet digunakan dalam proses pengadukan sampel saat pelindian dengan air dan larutan asam. pH larutan ditentukan menggunakan pH meter digital Lutron PH-201 dengan elektroda Lutron PE-03. Peralatan yang digunakan untuk karakterisasi adalah alat *X-Ray Fluorescence* (XRF) untuk mengetahui kadar unsur yang terkandung di dalam sampel, *X-Ray Diffractometer X'Pert PRO* digunakan untuk menghasilkan pola XRD (*X-Ray Diffraction*) sampel, *Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis* (DSC/TGA) untuk mengetahui suhu perubahan fasa dan perubahan massa terhadap suhu, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) untuk identifikasi jenis ikatan kimia dalam sampel, dan *Particle Size Analyzer* (PSA) untuk mengetahui ukuran rata-rata partikel serbuk zirkonia. Perangkat lunak yang digunakan untuk analisis pola XRD yang dihasilkan adalah Match! 2.0.7 dan MAUD 2.33.

##### 3.1.2 Bahan

Bahan dasar untuk sintesis zirkonia yang digunakan dalam penelitian adalah pasir zirkon yang diperoleh dari Kereng Pangi, Kalimantan Tengah. Padatan natrium hidroksida (NaOH) dan padatan kalium hidroksida (KOH) digunakan sebagai katalisator untuk menurunkan suhu dekomposisi zirkon dalam proses alkali fusion. Aquades digunakan untuk proses pelindian sampel hasil alkali fusion. Larutan HCl 37% digunakan untuk proses ekstraksi pasir zirkon dan proses pelindian asam. Larutan NH<sub>4</sub>OH 25% digunakan dalam proses presipitasi senyawa zirkonium hidrat.



## 3.2 Prosedur Kerja

### 3.2.1 Preparasi Pasir Zirkon

Penelitian ini dimulai dengan persiapan sampel pasir zirkon yang berasal dari Desa Kereng Pangi, Kalimantan Tengah, seperti terlihat pada Gambar 3.1. Sampel pasir dikarakterisasi terlebih dahulu dengan menggunakan alat XRF untuk melihat unsur dominan yang ada di dalam sampel sehingga sampel siap untuk di proses lebih lanjut. Zirkon merupakan material yang bersifat nonmagnetik, sifat ini yang digunakan untuk memisahkan zirkon dari impuritas yang bersifat magnetik dengan menggunakan metode separasi magnetik. Sampel pasir zirkon dipisahkan dari partikel magnetik dengan menggunakan magnet permanen. Serbuk pasir zirkon kemudian dicuci dengan air menggunakan *ultrasonic cleaner* selama 30 menit. Pencucian dengan air untuk bertujuan untuk menghilangkan material-material pengotor organik. Setelah dicuci, sampel pasir diuji menggunakan XRF untuk mengetahui penurunan kadar material magnetik setelah diseparasi magnetik.



Gambar 3.1 Pasir Zirkon yang Berasal dari Desa Kereng Pangi, Kalimantan Tengah

Sampel pasir zirkon dihaluskan menggunakan *planetary ball mill* dengan metode *wet milling* menggunakan media alkohol selama 1 jam dengan kecepatan putar 180 rpm. Pasir kemudian dikeringkan menggunakan *hot plate* pada suhu 50°C. Pelarutan pengotor terutama unsur Fe yang masih tersisa dilakukan dengan cara memasukan sampel pasir dalam larutan HCl 2 M, diaduk selama 30 menit dan direndam selama 24 jam. Perbandingan pasir zirkon dan HCl adalah 1 g : 30 ml. Setelah perendaman selesai, sampel pasir disaring dan kemudian dimasukan kembali ke dalam larutan HCl 10,15 M dengan perbandingan yang sama seperti



pada perendaman pada HCl 2 M, dan diaduk dengan pemanasan pada suhu 60-70°C selama 3 jam dengan tujuan untuk mengurangi unsur pengotor Ti. Sampel kemudian dicuci dengan menggunakan aquades beberapa kali sampai pH mencapai  $\pm 7$  dan kemudian dikeringkan. Setelah itu, dilakukan pengujian kembali dengan menggunakan XRF untuk mengetahui penurunan kadar unsur-unsur pengotor dalam sampel pasir setelah dilakukan ekstraksi dalam larutan HCl.

### **3.2.2 Sintesis Zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ )**

Sampel pasir zirkon yang telah dipreparasi kemudian dilanjutkan pada tahap utama yaitu alkali fusion. Pada tahap alkali fusion, sampel zirkon dan basa kuat direaksikan dengan perbandingan mol tertentu pada suhu tinggi. Basa yang digunakan dalam tahap ini adalah NaOH dan KOH. Perbandingan mol antara pasir zirkon dan basa untuk masing-masing alkali fusion adalah 1:8. Alkali fusion dilakukan pada variasi suhu masing-masing 500°C, 600°C dan 700°C dengan waktu penahanan selama 15 menit.

Hasil alkali fusion kemudian dihaluskan kembali dengan menggunakan mortar. Hasil alkali fusion yang telah dihaluskan, dilindi dengan menggunakan aquades untuk melarutkan silika yang telah terpisah dan basa yang tidak bereaksi selama proses alkali fusion. Pelindian dengan air dilakukan sebanyak tiga kali dengan menggunakan aquades sebanyak 300 ml untuk setiap 10 gram hasil alkali fusion. Pelindian dilakukan dengan memasukkan hasil alkali fusion dan air ke dalam gelas beker dengan perbandingan yang telah ditentukan, kemudian diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik dengan kecepatan 200 rpm pada suhu ruang selama 1 jam untuk masing-masing tahap pelindian.

Endapan yang diperoleh dari hasil pelindian dengan air kemudian dikeringkan. Endapan yang sudah kering dilindi kembali dengan menggunakan HCl 30 % sebanyak 300 ml untuk setiap 10 gram endapan kering. Alat yang digunakan pada pelindian dengan HCl sama seperti alat yang digunakan pada pelindian air ditambah termometer. Pelindian dengan HCl dilakukan dengan kecepatan pengadukan 200 rpm pada suhu 90-100 °C selama 30 menit sehingga terbentuk larutan berwarna kuning beserta residu berupa gel dari senyawa Si serta pasir zirkon yang tidak bereaksi selama proses alkali fusion. Hasil pelindian kemudian disaring



untuk memisahkan filtrat dan residu. Residu yang diperoleh kemudian dipisahkan antara gel dan pasir zirkon yang tidak bereaksi. Pasir zirkon yang tidak bereaksi ditimbang dan kemudian dihitung persentase dekomposisi zirkon selama alkali fusion dengan menggunakan Persamaan (3.1), dimana  $m$  adalah massa.

$$\text{dekomposisi zirkon (\%)} = \frac{m_{\text{awal zirkon}} - m_{\text{zirkon tidak bereaksi}}}{m_{\text{awal zirkon}}} \times 100 \quad (3.1)$$

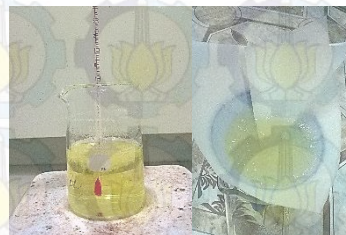
Larutan hasil pelindian yang telah disaring, diendapkan dalam amonium hidroksida ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 10% sampai pH larutan mencapai  $\pm 10$  dan kemudian didiamkan selama satu malam sampai supernatant (bagian yang berat molekulnya ringan) menjadi jernih. Endapan yang dihasilkan kemudian dicuci menggunakan aquades sebanyak 5 kali sampai pH 7 untuk menghilangkan garam yang terbentuk selama sintesis serta larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$  berlebih yang masih tersisa pada sampel. Endapan kemudian disaring dengan menggunakan kertas saring untuk memisahkan endapan dengan aquades. Endapan yang diperoleh kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu  $60-75^\circ\text{C}$  sampai sampel dalam keadaan kering dan kemudian digerus. Sampel serbuk hasil pengendapan kemudian dikalsinasi pada suhu  $700^\circ\text{C}$  selama 3 jam. Rangkuman proses sintesis zirkonia ditunjukkan pada Gambar 3.2.



Hasil alkali fusion



Pelindian dengan air



Pelindian dengan asam



Kopresipitasi



Penyaringan gel



Serbuk zirkonia

Gambar 3.2 Rangkuman Proses Sintesis Zirkonia



### **3.3 Karakterisasi Material**

#### **3.3.1 Analisis Komposisi Elemen dalam Material**

Untuk mengetahui komposisi elemen pasir zirkon sebagai bahan dasar sintesis zirkonia dan untuk mengetahui kadar zirkonia yang dihasilkan, bahan dianalisis menggunakan alat *X-Ray Fluorescence* (XRF). Perangkat XRF yang digunakan adalah Philips MiniPal PW4025 di Laboratorium Fisika Universitas Negeri Malang.

#### **3.3.2 Analisis Pola Difraksi Sinar-X Material**

Identifikasi fasa kristalin zirkonia hasil sintesis dilakukan dengan melakukan pengujian difraksi sinar-x dengan menggunakan alat XRD *Philips X'Pert PRO* di Laboratorium Difraksi Sinar-X *RC (Research Center)* LPPM ITS Surabaya. Pengukuran ini akan dilakukan pada sudut  $20-70^\circ$  dan *step size*  $0,04^\circ$  dengan tegangan 40 kV dan arus 30 mA menggunakan target Cu ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ).

Analisis awal yang digunakan dalam penelitian ini adalah analisis kualitatif, yaitu identifikasi fasa yang terbentuk melalui pencocokan (*matching*) antara pola XRD terukur dengan model yang telah ada. Sekuensi intensitas  $2\theta$  dan list hkl yang cocok antara pola XRD terukur dan model, mengindikasikan bahwa sampel yang didifraksi tersebut mengkristal dengan struktur yang dimiliki model, demikian juga dengan fasanya. Pencocokan dilakukan menggunakan program Match! 2.0.7 dengan database PDF2. Selanjutnya, dianalisis dengan menggunakan perangkat lunak MAUD 2.33 yang berbasis pada penghalusan *Rietveld*, dijalankan untuk menginvestigasi estimasi ukuran kristal serbuk zirkonia.

#### **3.3.3 Analisis Termal Hasil Presipitasi**

Analisis termal merupakan pengukuran sifat-sifat fisik dan kimia material sebagai fungsi dari suhu. Suhu kalsinasi hasil presipitasi ditentukan melalui analisis DSC/TGA. Analisis *thermo-gravimetric* (TGA) adalah teknik untuk mengukur perubahan berat dari suatu senyawa sebagai fungsi dari suhu maupun waktu. Analisa *differential scanning calorimetric* (DSC) adalah suatu teknik analisis peristiwa termal dimana perubahan material diukur sebagai fungsi suhu. Analisis DSC digunakan untuk mempelajari sifat termal dan perubahan fasa akibat



perubahan entalpi dari suatu material. Analisis termal hasil presipitasi menggunakan DSC/TGA dilakukan di Laboratorium COE (*Center of Energy*) LPPM ITS Surabaya. Pengukuran dilakukan pada rentang suhu 20-1200°C dengan kelajuan kenaikan suhu sebesar 25°C/menit.

#### **3.3.4 Analisis Spektrum FTIR Zirkonia Hasil Sintesis**

Analisis spektrum *Fourier Transform Infrared* (FTIR) serbuk zirkonia bertujuan untuk mengidentifikasi jenis ikatan kimia yang ada di dalam serbuk zirkonia hasil sintesis. Pengujian spektroskopi FTIR dilakukan di jurusan Teknik Material dan Metalurgi ITS Surabaya dengan menggunakan instrumen spektroskopi FTIR Nicolet tipe iS10. Analisis dilakukan pada rentang bilangan gelombang ( $V_m=1/\lambda$ ) 3.500-500  $\text{cm}^{-1}$  atau pada panjang gelombang 2,86-20  $\mu\text{m}$ .

#### **3.3.5 Analisis Morfologi Serbuk Zirkonia**

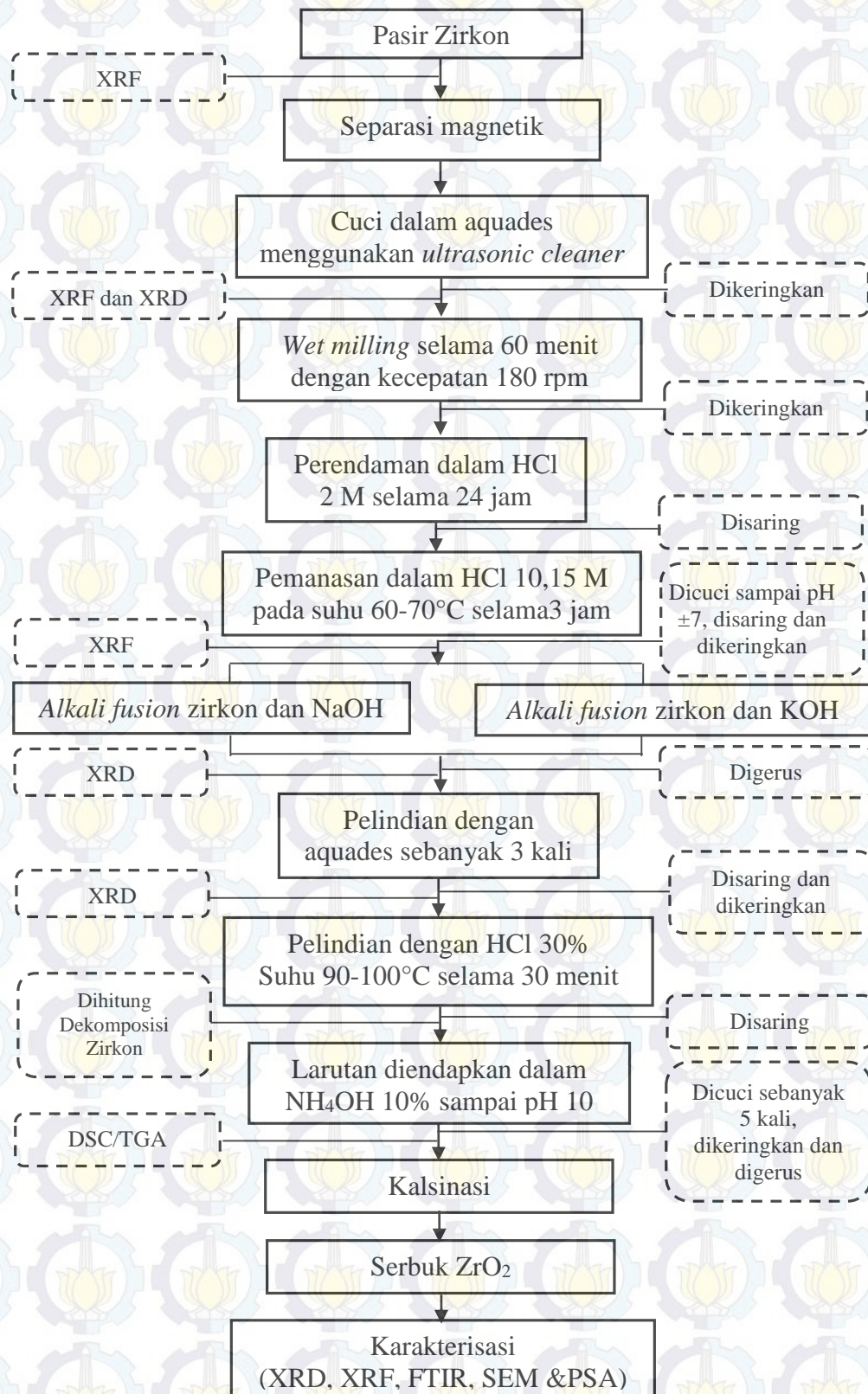
*Scanning Electron Microscope* (SEM) digunakan untuk melihat morfologi partikel serbuk zirkonia hasil ekstraksi dari pasir zirkon. Pengambilan gambar mikro menggunakan SEM dilakukan di Laboratorium Fisika Universitas Negeri Malang.

#### **3.3.6 Analisis Ukuran Partikel Zirkonia**

Analisis ukuran partikel zirkonia pada penelitian ini menggunakan *Particle Size Analyzer* (PSA) Malvern Zetasizer Nano ZS yang ada di Laboratorium Fisika ITS Surabaya. Sebelum dilakukan analisis menggunakan PSA, serbuk zirkonia dipreparasi terlebih dahulu dengan cara memasukan serbuk zirkonia ke dalam air sebagai pendispersi, dan kemudian ditambahkan sekitar 0.01% sabun cair sebagai surfaktan. Agar aglomerasi partikel zirkonia terdispersi, digunakan *ultrasonic cleaner* sebagai alat pendispersi.



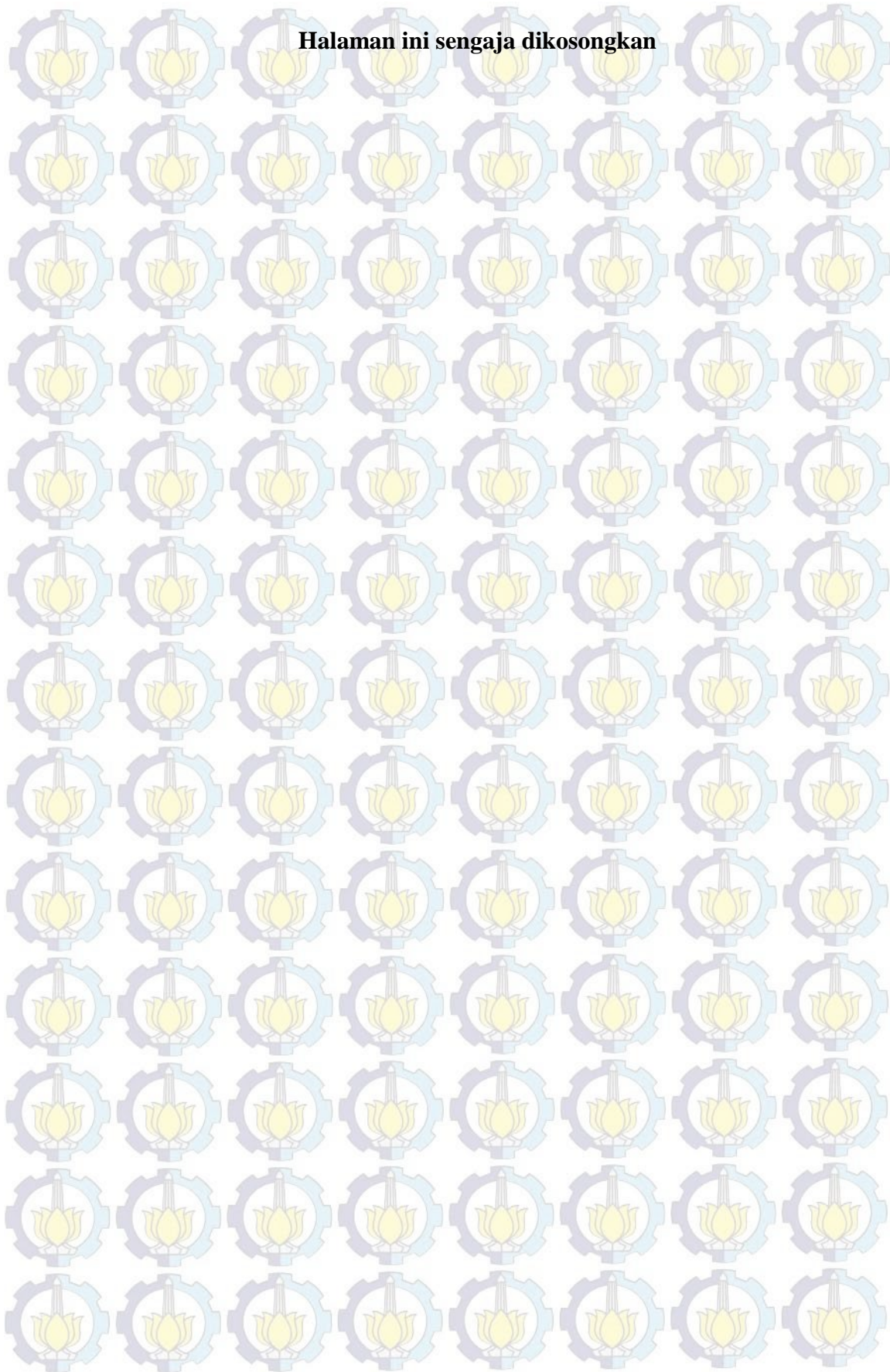
### 3.4 Diagram Alir Penelitian



Gambar 3.8 Diagram Alir Penelitian



**Halaman ini sengaja dikosongkan**





## BAB 4

### HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Analisis Pasir Zirkon

Sintesis zirkonia pada penelitian ini menggunakan bahan dasar pasir zirkon alam yang diperoleh dari Desa Kereng Pangi, Kalimantan Tengah. Hasil analisis menggunakan alat *X-ray fluorescence* (XRF) dapat dilihat pada Tabel 4.1. Untuk menghilangkan impuritas dari pasir zirkon dibutuhkan metode pemisahan yang sesuai sehingga pada sintesis zirkonia akan diperoleh zirkonia dengan kemurnian yang tinggi.

Tabel 4.1 Hasil Analisis XRF Sampel Pasir Zirkon

Unsur	Zr	Si	Fe	Ti	Hf	Ca	Lainnya
Kadar (%berat)	70,40	0,50	6,34	19,40	1,23	0,27	1,86

Langkah pertama yang dilakukan untuk mengurangi kadar pengotor di dalam pasir zirkon adalah separasi dengan menggunakan magnet. Separasi magnet dilakukan mengingat sifat zirkon yang nonmagnetik, sehingga pengotor berupa partikel magnetik dapat dipisahkan melalui separasi magnetik. Perbandingan keadaan pasir sebelum dan setelah separasi magnetik dan pengotor yang bersifat magnetik dapat dilihat pada Gambar 4.1. Untuk membandingkan kandungan



Gambar 4.1 Pasir Zirkon Sebelum dan Sesudah Separasi Magnetik serta Pengotor Magnetik yang Berhasil Dipisahkan

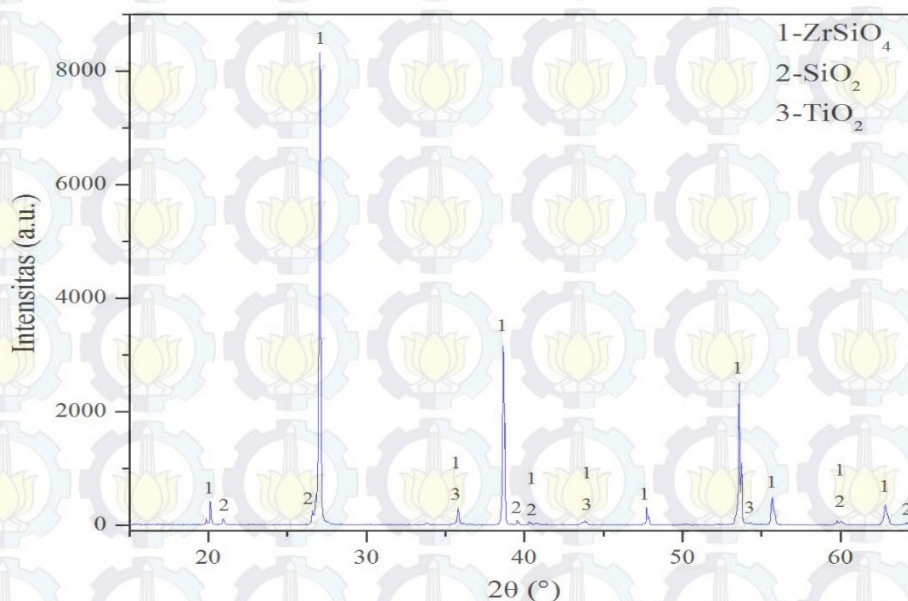


mineral pasir sebelum dan sesudah separasi magnetik, dilakukan analisis XRF terhadap pasir yang telah diseparasi magnetik. Hasil analisis XRF tersebut ditunjukkan pada Tabel 4.2, sedangkan Gambar 4.2 menunjukkan hasil identifikasi fasa dari sampel pasir zirkon yang telah diseparasi magnetik berdasarkan pola XRD.

Tabel 4.2 Hasil Analisis XRF Sampel Pasir Zirkon Setelah Separasi Magnetik

Unsur	Zr	Si	Fe	Ti	Hf	Ca	Lainnya
Kadar (%berat)	90,90	2,99	0,28	3,59	1,27	0,23	0,69

Untuk mengurangi impuritas lainnya berupa  $\text{TiO}_2$  digunakan metode ekstraksi, yang merupakan pemisahan substansi zat dari impuritasnya dengan menggunakan pelarut yang sesuai. Pada penelitian ini ekstraksi dilakukan dengan menggunakan pelarut HCl.  $\text{TiO}_2$  merupakan senyawa stabil yang hampir tidak bereaksi dengan material lain pada temperatur normal, akan tetapi  $\text{TiO}_2$  akan larut dalam HCl konsentrasi tinggi yang dipanaskan (Donachie, 2000). Sebelum dilakukan ekstraksi, pasir zirkon dihaluskan terlebih dahulu melalui proses *wet milling* yang bertujuan untuk menghilangkan kemungkinan adanya inklusi



Gambar 4.2 Pola XRD Sampel Pasir Zirkon yang Telah Diseparasi Magnetik



impuritas dalam butiran pasir dan untuk mendapatkan ukuran yang lebih kecil agar mudah dalam proses pelarutan impuritas. Hasil analisis XRF pasir zirkon yang telah melalui proses ekstraksi menggunakan pelarut HCl ditunjukkan pada Tabel 4.3.

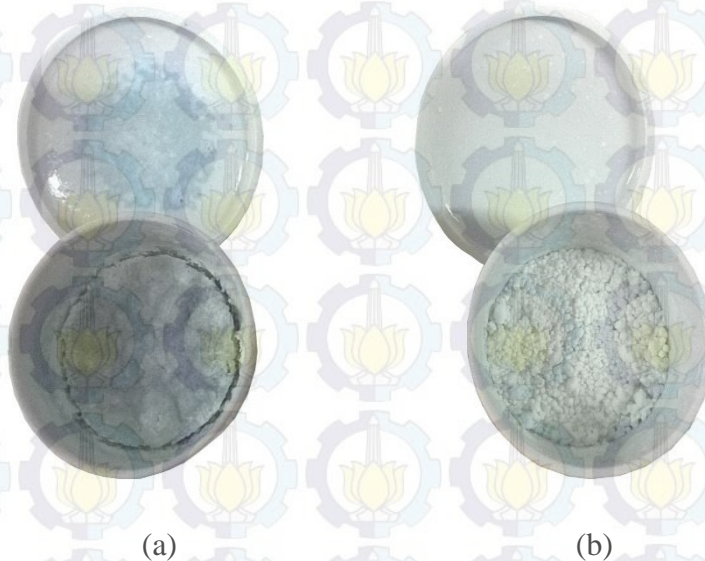
Tabel 4.3 Hasil Analisis XRF Sampel Pasir Zirkon Setelah Ekstraksi Menggunakan Larutan HCl

Unsur	Zr	Si	Fe	Ti	Hf	Ca	Lainnya
Kadar (%berat)	95,20	1,00	0,10	1,29	1,41	0,43	0,61

## 4.2 Analisis Proses Sintesis Zirkonia

### 4.2.1 Alkali Fusion

Dalam penelitian ini alkali fusion dilakukan dengan menggunakan dua jenis basa yang berbeda dan pada suhu yang berbeda, yaitu dengan KOH pada suhu 500°C (K500), dengan KOH pada suhu 600°C (K600), dengan KOH pada suhu 700°C (K700), dengan NaOH pada suhu 500°C (N500), dengan NaOH pada suhu 600°C (N600) dan dengan NaOH pada suhu 700°C (N700) selama 15 menit. Hasil alkali fusion untuk sampel K700 dan N700 dapat dilihat pada Gambar 4.3.

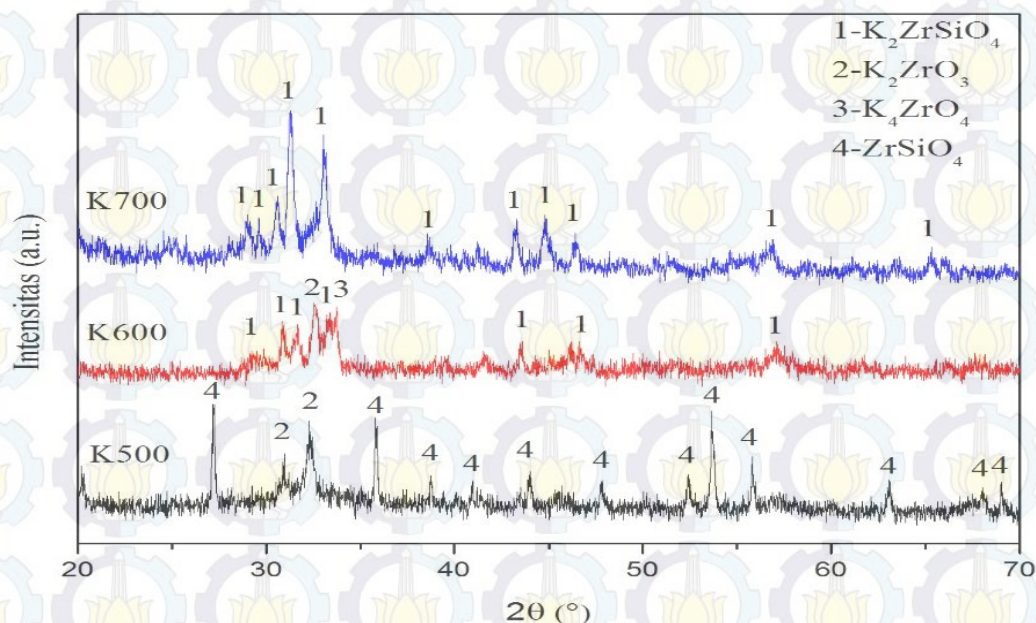


Gambar 4.3 Hasil alkali fusion pada sampel (a) K700 dan (b) N700



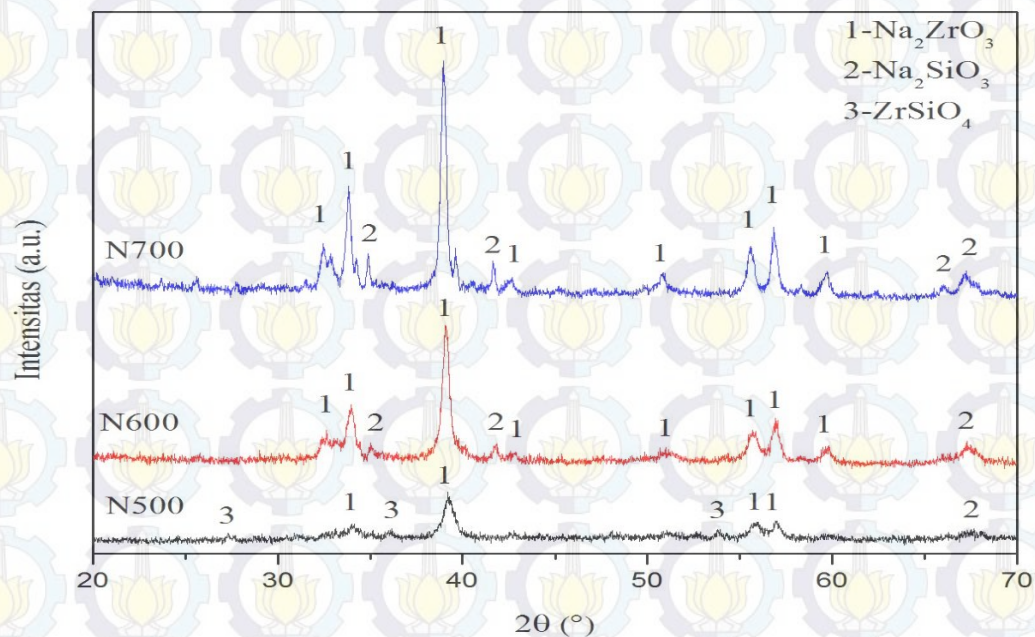
Pola XRD dari sampel pasir zirkon yang telah melalui proses alkali fusion dengan KOH pada masing-masing suhu yang berbeda selama 15 menit diperlihatkan pada Gambar 4.4. Pada alkali fusion dengan KOH puncak-puncak difraksi yang muncul masih rendah dan masih terdapat komponen amorf yang menyebabkan kesulitan dalam proses identifikasi senyawa yang terbentuk. Hasil identifikasi pola XRD sampel K500 menunjukkan bahwa senyawa yang terbentuk dari reaksi antara  $\text{ZrSiO}_4$  dan KOH adalah  $\text{K}_2\text{ZrO}_3$ . Komponen kalium silikat pada pola XRD tidak terlihat yang kemungkinan besar dikarenakan kuantitasnya yang lebih sedikit dan waktu tahan yang terlalu cepat sehingga puncak-puncak difraksi dari komponen kalium silikat tertutup oleh komponen amorf. Reaksi antara pasir zirkon dan KOH pada suhu  $600^\circ\text{C}$  menghasilkan senyawa  $\text{K}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{K}_4\text{ZrO}_4$  dan  $\text{K}_2\text{ZrSiO}_4$ . Pada suhu  $700^\circ\text{C}$ , senyawa yang teridentifikasi dari reaksi antara zirkon dengan KOH berupa fasa tunggal yaitu  $\text{K}_2\text{ZrSiO}_4$ .

Pola XRD dari sampel pasir zirkon yang telah melalui proses alkali fusion dengan NaOH pada masing-masing suhu yang berbeda selama 15 menit diperlihatkan pada Gambar 4.5. Berbeda dengan hasil alkali fusion dengan KOH, pada alkali fusion dengan NaOH hasil reaksi antara zirkon dengan NaOH pada



Gambar 4.4 Pola XRD sampel setelah proses alkali fusion menggunakan KOH pada suhu  $500^\circ\text{C}$  (K500),  $600^\circ\text{C}$  (K600) dan  $700^\circ\text{C}$  (K700) selama 15 menit





Gambar 4.5 Pola XRD sampel setelah proses alkali fusion menggunakan NaOH pada suhu 500°C (K500), 600°C (K600) dan 700°C (K700) selama 15 menit

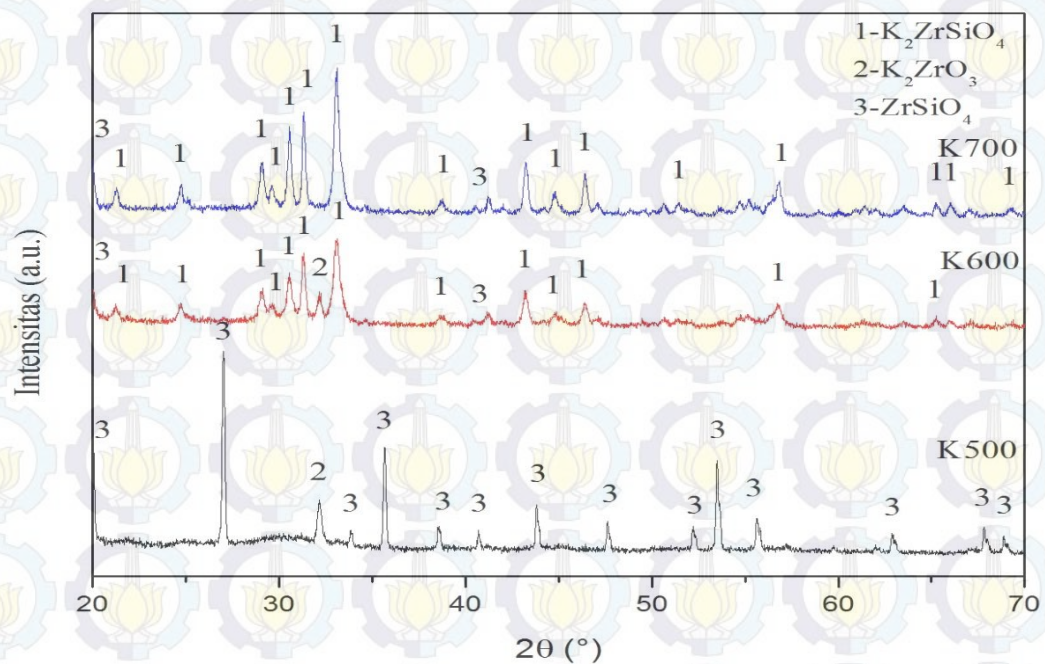
ketiga suhu yang berbeda menghasilkan dua senyawa yang sama yaitu  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

#### 4.2.2 Pelindian dengan Air

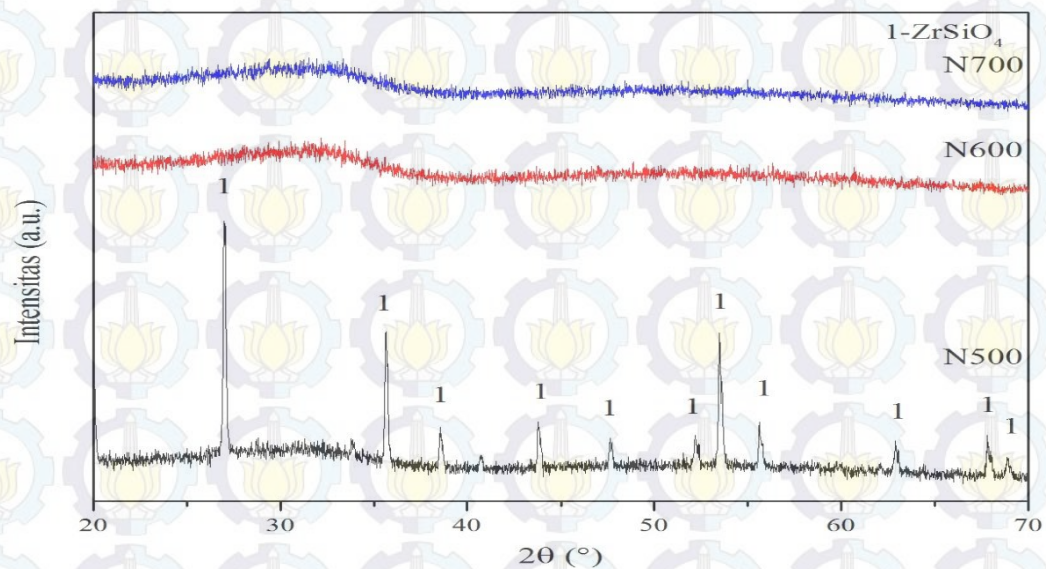
Pola XRD dari endapan kering hasil pelindian dengan air untuk sampel alkali fusion dengan KOH dapat dilihat pada Gambar 4.6. Pola XRD sampel K500 masih menunjukkan adanya puncak difraksi dari senyawa  $\text{K}_2\text{ZrO}_3$  dan zirkon dengan puncak yang semakin tinggi. Pada sampel K600 dan K700 puncak difraksi didominasi oleh puncak difraksi senyawa  $\text{K}_2\text{ZrSiO}_4$ .

Pola XRD dari endapan kering hasil pelindian dengan air untuk sampel hasil alkali fusion dengan NaOH dapat dilihat pada Gambar 4.7. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa puncak-puncak difraksi senyawa  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  yang terlihat setelah proses alkali fusion, tidak terlihat lagi setelah dilakukan pelindian dengan air. Pada sampel N500, puncak-puncak difraksi kristal zirkon menjadi semakin jelas jika dibandingkan pola difraksi sampel sebelum dilakukan pelindian dengan air.





Gambar 4.6 Pola XRD dari endapan kering sampel K500, K600 dan K700 setelah dilindi dengan air

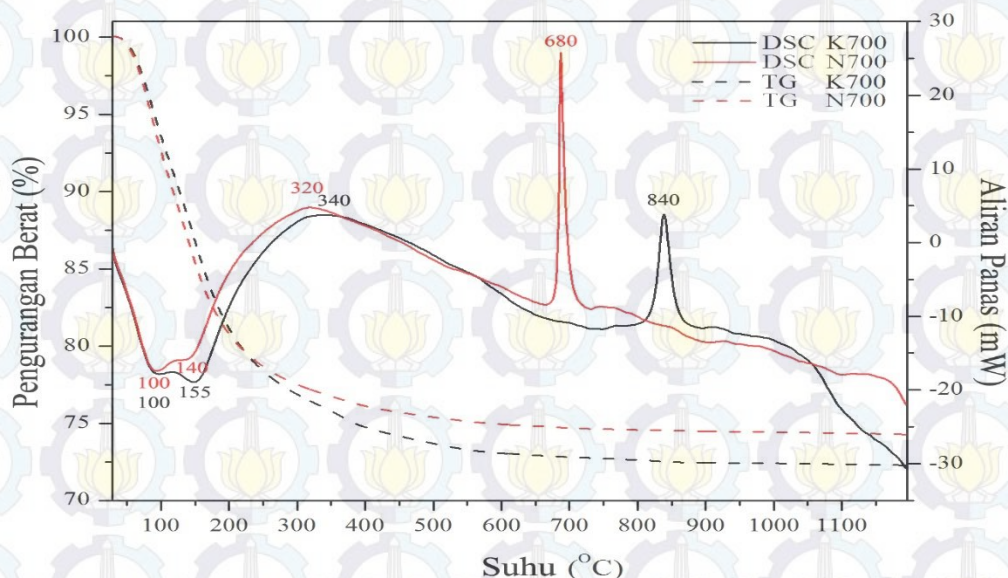


Gambar 4.7 Pola XRD dari endapan kering sampel N500, N600 dan N700 setelah dilindi dengan air

#### 4.3 Analisis Perilaku Termal Hasil Presipitasi

Endapan kering hasil kopresipitasi menggunakan larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$  dianalisis perilaku termalnya menggunakan *differential scanning calorimetric and thermogravimetric analyzer* (DSC/TGA). Hasil analisis perilaku termal sampel K700 dan





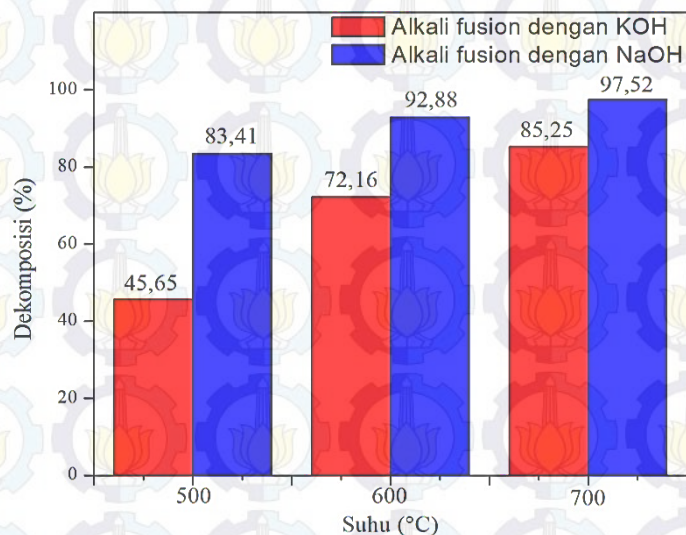
Gambar 4.8 Hasil analisis perilaku termal menggunakan DSC/TGA untuk sampel K700 dan N700 setelah proses presipitasi

N700 setelah proses presipitasi dengan menggunakan alat DSC/TGA dengan kecepatan pemanasan  $25^{\circ}\text{C}$  diperlihatkan pada Gambar 4.8. Dari kurva TG dari kedua serbuk sampel K700 dan N700 menunjukkan *trend* yang sama dalam hal perubahan berat yang semakin berkurang seiring dengan bertambahnya suhu. Berdasarkan hasil analisis diketahui bahwa sampel K700 mengandung komponen yang dapat menguap sebesar 27.71%, lebih banyak dibandingkan sampel N700 yang mengandung komponen yang dapat menguap sebesar 25.71%. Kurva DSC memberikan informasi tentang aliran panas (*heat flow*), yakni adanya reaksi endotermik dan eksotermik pada suhu tertentu. Terdapat perbedaan yang sangat jelas pada kedua sampel berkaitan dengan puncak eksotermik perubahan fasa. Puncak proses eksotermik terjadi pada suhu  $680^{\circ}\text{C}$  untuk sampel N700, sedangkan pada sampel K700 terjadi pada suhu  $840^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.4 Dekomposisi Zirkon

Saat pelindian dengan HCl diperoleh residu zirkon yang tidak bereaksi pada proses alkali fusion. Residu zirkon ini kemudian ditimbang untuk menghitung persentase dekomposisi pada setiap sampel. Gambar 4.9 menunjukkan diagram batang dekomposisi zirkon untuk masing-masing alkali fusion dengan basa yang berbeda dan pada suhu yang berbeda selama 15 menit. Dari Gambar 4.9 terlihat





Gambar 4.9 Dekomposisi zirkon

jelas bahwa persentase dekomposisi zirkon semakin meningkat seiring dengan peningkatan suhu baik pada alkali fusion dengan KOH maupun NaOH. Pada sampel alkali fusion dengan NaOH memiliki persentase dekomposisi yang lebih tinggi dibandingkan sampel alkali fusion dengan KOH pada setiap suhu yang diteliti. Selisih persentase dekomposisi zirkon untuk setiap suhu pada sampel alkali fusion dengan NaOH juga memiliki nilai yang lebih kecil jika dibandingkan sampel alkali fusion dengan KOH.

#### 4.5 Analisis Pola XRD Zirkonia Hasil Sintesis

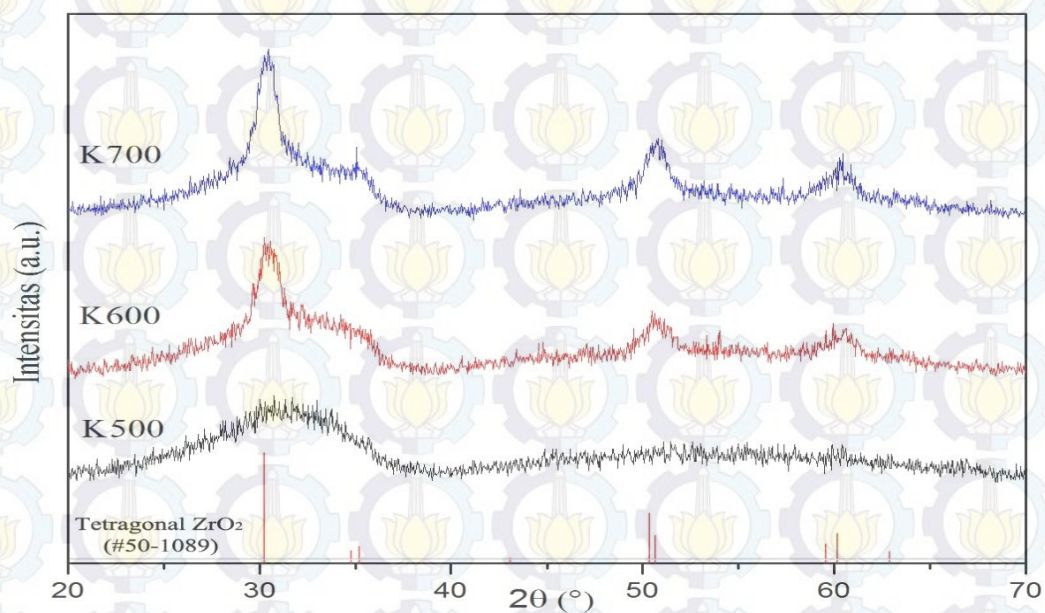
Zirkonia hasil sintesis dari pasir zirkon alam Kereng Pangi, Kalimantan Tengah, ditunjukkan oleh Gambar 4.10. Pola XRD dari zirkonia tersebut kemudian direkam menggunakan alat *X-Ray Diffractometer* untuk kemudian dianalisis. Hasil analisis pola XRD serbuk zirkonia yang dihasilkan melalui proses alkali fusion dengan KOH diperlihatkan pada Gambar 4.11. Dapat dilihat bahwa pada sampel K500 pola difraksi serbuk zirkonia masih menunjukkan bentuk amorf. Sama seperti pada sampel K500, pada sampel K600 dan K700 juga terdeteksi pola difraksi yang masih lebar, namun sudah mulai muncul puncak-puncak difraksi kristal pada sudut difraksi  $2\theta$  yaitu  $30,2^\circ$ ;  $35,2^\circ$ ;  $50,4^\circ$  dan  $60,5^\circ$  dengan tingkat kristalisasi yang masih rendah.





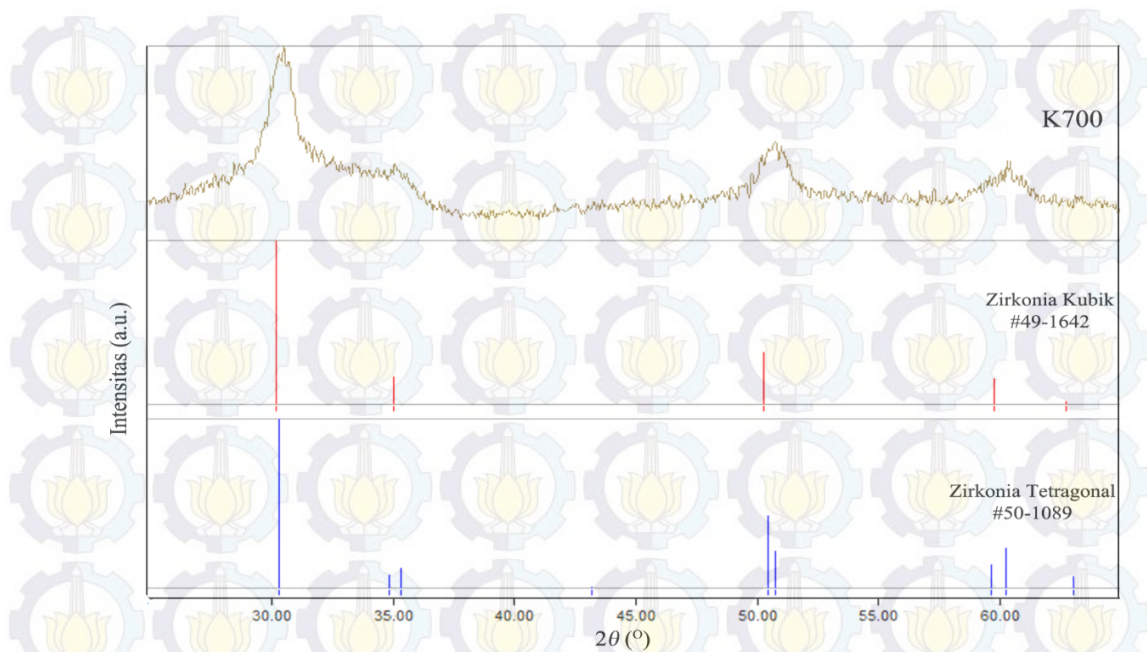
Gambar 4.10 Serbuk Zirkonia Hasil Sintesis

Sangat sulit untuk identifikasi fasa yang muncul dari pola XRD tersebut akibat tingginya *background*, intensitas puncak yang rendah dan melebar, serta kemiripan pola XRD antara fasa zirkonia kubik dan tetragonal. Gambar 4.12 menunjukkan pola XRD standar fasa zirkonia tetragonal dan kubik serta pola XRD sampel K700 pada rentang  $2\theta$  26-38°. Namun, Srinivasan dkk. menemukan bahwa fasa tetragonal adalah fasa yang akan muncul pertama kali dari fasa amorf (Judes dan Kamaraj, 2009). Pada penelitian lain juga disebutkan bahwa serbuk nanokristal zirkonia yang disintesis menggunakan teknik kimia basah akan selalu menunjukkan pola XRD amorf dalam keadaan kering, kemudian struktur amorf akan berubah



Gambar 4.11 Pola XRD zirkonia hasil sintesis dari zirkon yang melalui proses alkali fusion dengan KOH pada suhu 700°C selama 3 jam



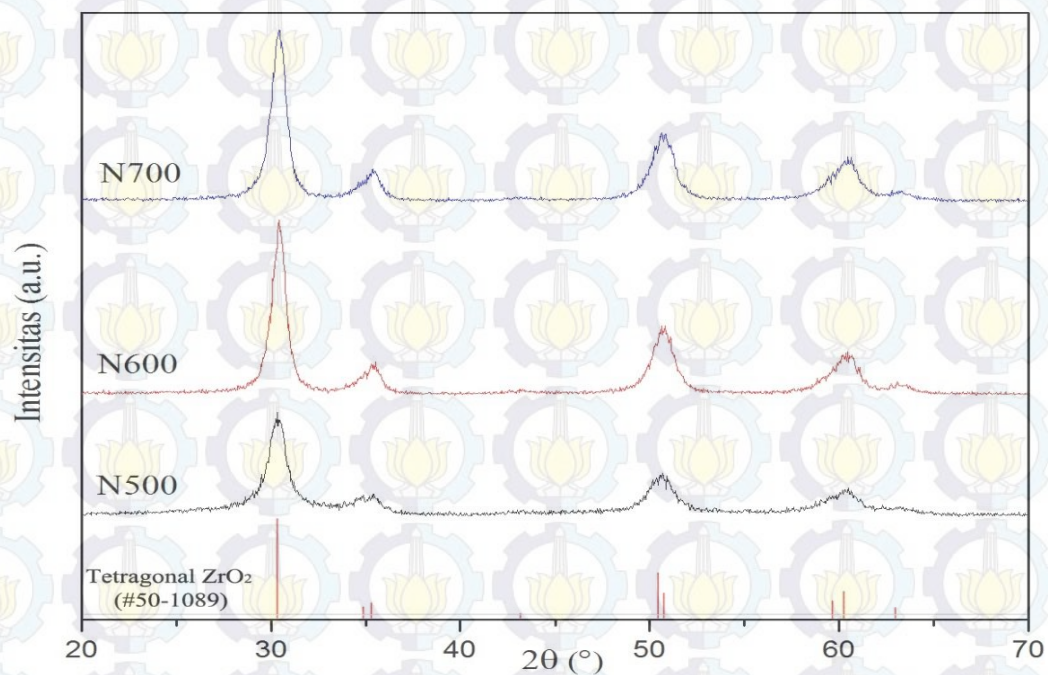


Gambar 4.12 Pola XRD standar zirkonia tetragonal dan kubik serta pola XRD sampel K700

menjadi fasa tetragonal dan atau monoklinik setelah dikalsinasi pada suhu rendah (Shukla dan Seal, 2005). Selain itu, preparasi zirkonia kubik yang membutuhkan suhu sangat tinggi sehingga dapat dikatakan bahwa serbuk zirkonia yang dihasilkan memiliki fasa tetragonal.

Hasil analisis pola XRD terhadap serbuk zirkonia yang melalui proses alkali fusion dengan NaOH diperlihatkan pada Gambar 4.13. Dari pola XRD serbuk zirkonia tersebut secara keseluruhan dapat dilihat bahwa ketiga sampel tersebut menghasilkan pola difraksi yang sama dan teridentifikasi sebagai fasa zirkonia tetragonal. Serbuk zirkonia yang melalui proses alkali fusion dengan NaOH sudah mengalami kristalisasi dari struktur amorf menjadi fasa zirkonia tetragonal. Namun, intensitas dari puncak-puncak difraksi tetragonal dari ketiga sampel tersebut bervariasi terhadap suhu pada proses alkali fusion. Semakin besar suhu pada proses alkali fusion semakin tinggi intensitas puncak difraksi fasa tetragonal yang dihasilkan yang berarti semakin besar kristalinitas dari sampel tersebut. Estimasi ukuran kristal serbuk zirkonia pada setiap sampel yang dianalisis dari pola XRD dengan menggunakan program MAUD 2.33 ditunjukkan pada Tabel 4.4. Karena struktur amorf estimasi ukuran kristal zirkonia pada sampel K500 tidak dilakukan.





Gambar 4.13 Pola XRD zirkonia hasil sintesis dari zirkon yang melalui proses alkali fusion dengan NaOH pada suhu 700°C selama 3 jam

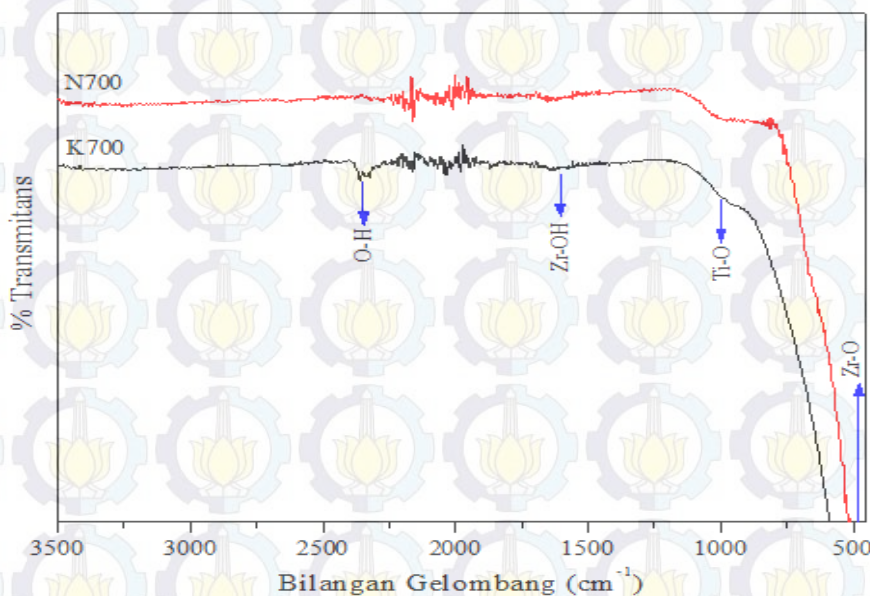
Tabel 4.4 Hasil Analisis Estimasi Ukuran Kristal Zirkonia Hasil Sintesis Berdasarkan Pola XRD Menggunakan Program MAUD

Sampel	Fasa ( <i>Space Group</i> )	Estimasi Ukuran Kristal (nm)
K500	ZrO <sub>2</sub> (P4 <sub>2</sub> /nmc)	-
K600		2 ± 1
K700		3 ± 1
N500		9 ± 1
N600		10 ± 1
N700		10 ± 1

#### 4.6 Analisis Spektrum Serbuk FTIR Zirkonia Hasil Sintesis

Spektra FT-IR dari serbuk zirkonia sampel K700 dan N700 diperlihatkan pada Gambar 4.14. Hasil rekaman spektra FT-IR dari serbuk zirkonia sampel K700 dan N700 memperlihatkan bahwa terdapat sebuah puncak pita serapan yang lebar yang berpusat sekitar 478 cm<sup>-1</sup> yang merupakan indikasi adanya getaran ikatan Zr-O dari molekul zirkonia (Guo *et al.*, 2004). Pada kedua sampel juga terdapat puncak





Gambar 4.14 Spektra serapan FTIR serbuk zirkonia pada sampel K700 dan N700

pita serapan di sekitar  $1.000\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan karakteristik dari getaran ulur (*stretching vibration*) dari Ti-O (Nam *et al.*, 2012). Hal ini menunjukkan bahwa masih terdapat impuritas yang mengandung unsur Ti yang cukup besar di dalam serbuk zirkonia pada kedua sampel K700 dan N700.

Terdapat pita serapan dengan puncak terendah terletak pada bilangan gelombang sekitar  $1.627\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan karakteristik dari vibrasi gugus -OH pada  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  (Stoia *et al.*, 2013). Pita serapan pada rentang  $1.250\text{--}1.650\text{ cm}^{-1}$  bersesuaian dengan getaran tekuk (*bending vibration*) dari Zr-OH (Isfahani *et al.*, 2012). Pada sampel K700 terdapat pita serapan dengan puncak terendah sekitar  $2.339\text{ cm}^{-1}$  dan  $2.361\text{ cm}^{-1}$  yang berkaitan dengan koordinasi air yang disebabkan oleh mode getaran tekuk “menggantung” dari molekul air yang terserap (Liu *et al.*, 2014). Hal ini mengindikasikan bahwa masih terdapat koordinasi molekul air yang lebih besar di dalam struktur sampel K700 dibandingkan sampel N700. Besarnya jumlah koordinasi molekul air ini menyebabkan kristalinitas zirkonia sampel K700 lebih rendah dibandingkan zirkonia sampel N700.

#### 4.7 Analisis Komposisi Serbuk Zirkonia Hasil Sintesis

Komposisi serbuk zirkonia hasil sintesis dari pasir zirkon yang diperoleh dari Kereng Pangi, Kalimantan Tengah ditunjukkan pada Tabel 4.5. Dari hasil



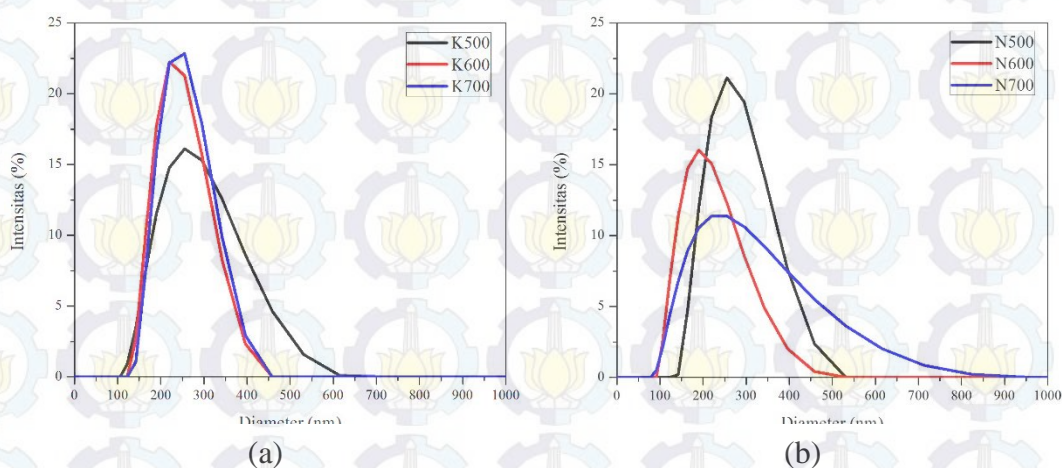
analisis XRF telah diperoleh serbuk zirkonia dengan kadar Zr sekitar 96% berat yang disintesis melalui metode alkali fusion-kopresipitasi.

Tabel 4.5 Komposisi Serbuk Zirkonia Hasil Sintesis Berdasarkan Analisis XRF

Sampel	Kadar Unsur (% berat)							
	Zr	Hf	Ti	Al	Ca	Fe	Y	Si
K500	95,10	1,42	1,39	1,00	0,40	0,26	0,24	-
N500	95,90	1,45	1,52	-	0,20	0,09	0,22	0,43
K600	96,30	1,48	1,05	0,44	0,21	0,17	0,22	-
N600	96,50	1,51	1,27	-	0,20	0,08	0,22	-
K700	96,00	1,47	0,94	0,49	0,22	0,40	0,23	-
N700	96,60	1,49	1,23	-	0,15	0,08	0,22	-

#### 4.8 Analisis Ukuran Partikel dan Morfologi Serbuk Zirkonia Hasil Sintesis

Distribusi ukuran diameter aglomerasi partikel serbuk zirkonia hasil sintesis yang dianalisis menggunakan *Particle Size Analyzer* (PSA) diperlihatkan pada Gambar 4.15. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa partikel aglomerasi dari serbuk zirkonia yang dihasilkan memiliki ukuran yang sangat bervariasi (tidak homogen). Ukuran aglomerasi partikel rata-rata berdasarkan hasil pengukuran PSA dapat dilihat pada Tabel 4.6.



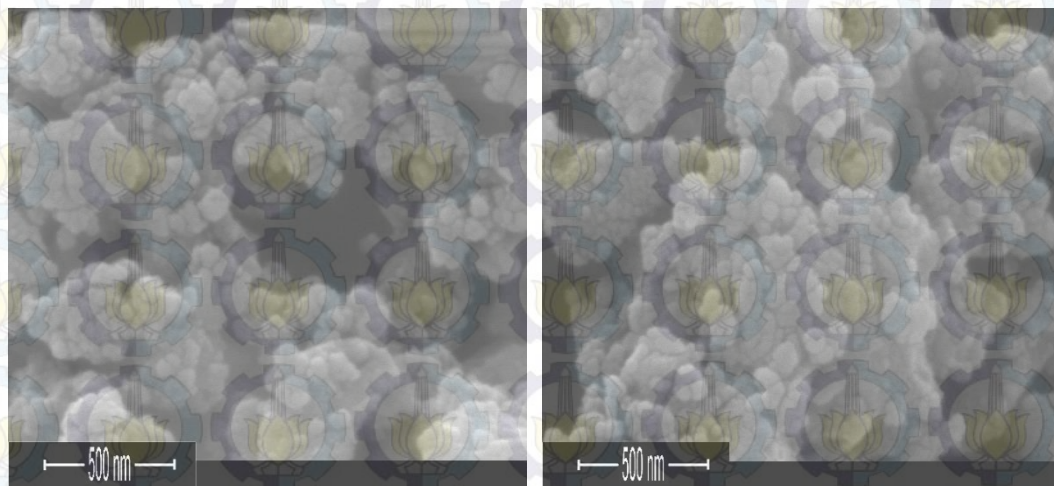
Gambar 4.15 Distribusi Ukuran Aglomerasi Partikel Zirkonia Sampel Alkali Fusion dengan (a) KOH dan (b) NaOH



Tabel 4.6 Ukuran Aglomerasi Partikel Rata-Rata Berdasarkan Hasil Pengukuran PSA

Sampel	Diameter (nm)
K700	249,0
K600	240,6
K500	274,6
N700	276,2
N600	209,5
N500	272,0

Hasil gambar SEM dari serbuk zirkonia sampel K700 dan N700 ditunjukkan pada Gambar 4.16. Gambar SEM menunjukkan bahwa partikel serbuk zirkonia yang disintesis melalui proses kopresipitasi cenderung untuk beraglomerasi. Morfologi dari aglomerasi partikel berbentuk seperti bola dengan ukuran yang sangat bervariasi dalam rentang submikron ( $100\text{ nm} - 1\text{ }\mu\text{m}$ ), didukung oleh data distribusi PSA pada Gambar 4.15.



(a)

(b)

Gambar 4.16 Gambar SEM dari Serbuk Zirkonia Sampel (a) K700 dan (b) N700



#### 4.9 Pembahasan

Berdasarkan hasil analisis XRF pada Tabel 4.1, pasir zirkon Kereng Pangsi yang digunakan dalam penelitian ini mengandung komposisi Zr sekitar 70,40 %berat diikuti impuritas terbanyak lainnya berupa Ti 19,40 %berat, Fe 6,34 %berat, Hf 1,23 %berat dan Si 0,50 %berat. Dari hasil preparasi awal berupa separasi magnetik, diperoleh peningkatan persentase kandungan Zr menjadi 90,90 %berat diikuti penurunan impuritas Ti 3,59 %berat dan Fe 0,28 %berat, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.2. Hasil analisis XRF tersebut menunjukkan bahwa proses separasi magnetik efektif dalam menghilangkan material magnetik terutama senyawa dari unsur Fe dan Ti yang bersifat magnetik. Keadaan fisik sampel pasir sebelum dan sesudah diseparasi magnetik dapat dilihat pada Gambar 4.1. Gambar tersebut menunjukkan bahwa terdapat perbedaan warna yang mencolok antara pasir zirkon sebelum dan sesudah diseparasi magnetik. Warna pasir sebelum separasi magnetik memiliki warna yang lebih gelap dibandingkan pasir yang telah diseparasi magnetik. Warna gelap ini disebabkan oleh partikel-partikel pengotor yang bersifat magnetik terutama senyawa yang mengandung unsur Fe dan Ti seperti  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dan  $\text{FeTiO}_3$  yang berwarna gelap, sehingga pasir zirkon yang telah diseparasi magnetik memiliki warna cokelat yang lebih terang. Selain warna, antara pasir zirkon sebelum dan sesudah separasi memiliki perbedaan pada berat. Untuk volum yang sama, pasir yang telah diseparasi magnetik lebih ringan dibandingkan pasir yang belum diseparasi. Hal ini juga disebabkan oleh pengotor magnetik yang umumnya memiliki densitas yang lebih besar dibandingkan pasir zirkon.

Hasil analisis XRF pasir zirkon yang telah diekstraksi menggunakan larutan HCl pada Tabel 4.3 menunjukkan bahwa terjadi peningkatan kandungan unsur Zr pada pasir zirkon menjadi 95,20 %berat diikuti penurunan impuritas Ti 1,29 %berat dan Fe 0,10 %berat. Hasil ini menunjukkan bahwa unsur-unsur pengotor terutama Ti dan Fe dapat larut dalam larutan asam kuat sehingga unsur-unsur impuritas dapat diminimalkan. Sebagian pengotor Fe dan Ti akan larut dalam HCl menjadi  $\text{FeCl}_3$  dan  $\text{TiCl}_4$ . Namun kandungan Ti pada hasil ekstraksi masih di atas 1%berat, karena pada penelitian ini belum ditemukan kombinasi volume HCl, suhu dan metode yang tepat yang lebih efektif untuk melarutkan Ti.



Dari Gambar 4.3 dapat dilihat bahwa terdapat perbedaan fisik antara hasil alkali fusion dengan KOH dan NaOH. Hasil alkali fusion sampel K700 memperlihatkan warna yang lebih gelap, padat dan keras, sedangkan pada sampel N700 memperlihatkan hasil dengan warna yang lebih cerah, berpori dan tekstur yang lembut sehingga lebih mudah untuk dikeluarkan dari krusibel. Hasil alkali fusion sampel K700 yang sudah digerus, akan menjadi basah dan lengket ketika terpapar udara cukup lama. Hal ini mengindikasikan banyaknya jumlah KOH yang tidak bereaksi dengan pasir zirkon. KOH yang tidak bereaksi tersebut akan bereaksi dengan  $\text{CO}_2$  di udara dan menghasilkan air.

Aspek utama yang diteliti adalah pengaruh jenis basa yang digunakan dalam proses alkali fusion. Pola XRD hasil alkali fusion pasir zirkon dengan KOH pada Gambar 4.4 memperlihatkan bahwa pada sampel K500 masih terdapat puncak difraksi dari kristal zirkon. Hal ini mengindikasikan bahwa pada suhu  $500^\circ\text{C}$  selama 15 menit, proses alkali fusion dikatakan belum efektif karena masih terdapat pasir zirkon yang tidak bereaksi dengan KOH. Pada sampel K600 puncak difraksi kristal zirkon tidak terlihat lagi, ini mengindikasikan bahwa sebagian besar jumlah zirkon telah bereaksi dengan KOH. Begitu pula pada sampel K700, tidak memperlihatkan adanya puncak difraksi kristal zirkon yang berarti pada  $700^\circ\text{C}$  proses alkali fusion dapat dikatakan lebih efektif dibandingkan proses alkali fusion pada suhu  $500^\circ\text{C}$  selama 15 menit. Efektivitas basa dalam dekomposisi zirkon semakin bertambah seiring bertambahnya suhu alkali fusion.

Hasil reaksi berupa  $\text{K}_2\text{ZrSiO}_4$  mengindikasikan bahwa terjadi penurunan bilangan oksidasi pada ion Zirkonium. Untuk  $\text{ZrO}_2$  dan senyawa yang sejenis, dekomposisi  $\text{OH}^-$  yang diserap pada permukaan kisi seringkali menyebabkan vakansi oksigen dalam kisi dan membuat keadaan valensi ion Zr berubah. KOH merupakan basa yang lebih kuat daripada NaOH. Kekuatan basa berhubungan dengan jumlah  $\text{OH}^-$  yang dapat dilepaskan dalam suatu larutan. Jumlah  $\text{OH}^-$  akan lebih banyak dilepaskan oleh KOH dibandingkan NaOH, karena keelektronegatifan dari KOH yang lebih rendah sehingga lebih mudah untuk melepaskan ion  $\text{OH}^-$ . Pada penelitian sebelumnya, Wang dkk. menyimpulkan bahwa pada alkali fusion dengan KOH, jumlah  $\text{OH}^-$  yang membentuk ikatan kimia pada permukaan partikel  $\text{ZrSiO}_4$  lebih banyak dibandingkan dengan NaOH, dan dekomposisi oleh  $\text{OH}^-$  yang terserap



akan membuat keadaan valensi  $Zr^{4+}$  turun pada suhu tinggi menjadi  $Zr^{2+}$  akibat vakansi oksigen (Wang *et al.*, 2015). Penurunan keadaan valensi ini yang kemudian akan menyebabkan terbentuknya senyawa  $K_2ZrSiO_4$  selama proses dehidrasi.

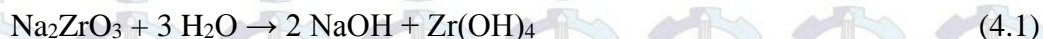
Analisis pola XRD sampel hasil alkali fusion dengan NaOH memperlihatkan bahwa reaksi pada ketiga suhu yang berbeda menghasilkan dua fasa yang sama yaitu  $Na_2ZrO_3$  dan  $Na_2SiO_3$ , seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.5. Semakin tinggi suhu yang digunakan pada proses alkali fusion maka semakin tinggi pula pola puncak difraksi yang dihasilkan, ini berarti bahwa semakin tinggi tingkat keristalan dari senyawa yang terbentuk. Namun pada sampel N500 masih terlihat puncak difraksi dari kristal zirkon. Hal ini menunjukkan bahwa pada suhu  $500^\circ C$  selama 15 menit, dekomposisi zirkon oleh NaOH belum terjadi secara efektif dibandingkan pada suhu  $600^\circ C$  dan  $700^\circ C$ .

Pola XRD sampel K500 hasil pelindian dengan air menunjukkan puncak-puncak difraksi yang didominasi oleh kristal zirkon. Pasir zirkon tidak larut dalam air dan lebih stabil dibandingkan komponen kalium zirkonat seperti  $K_2ZrO_3$  dan  $K_4ZrO_4$  yang akan terhidrolisis ketika dilarutkan dalam air sehingga cenderung akan berubah menjadi amorf. Hal ini yang menyebabkan puncak difraksi kristal zirkon semakin terlihat jelas. Senyawa  $K_2ZrSiO_4$  pada sampel K600 dan K700, yang memiliki sifat tidak larut dalam air, sehingga akan tetap ada pada hasil pelindian dengan air. Pelindian dengan air dalam hal ini berfungsi untuk melarutkan komponen kalium silikat dan KOH berlebih yang tidak bereaksi dengan zirkon. Kalium silikat dan KOH yang larut dalam air kemudian dipisahkan dari endapan sehingga pola kasar seperti rumput akibat komponen amorf pada pola XRD sampel hasil pelindian berkurang.

Hasil pelindian dengan air untuk sampel alkali fusion dengan NaOH menunjukkan hasil yang berbeda dibandingkan sampel alkali fusion dengan KOH. Puncak-puncak difraksi  $Na_2SiO_3$  dan  $Na_2ZrO_3$  yang terlihat pada pola XRD sampel setelah proses alkali fusion menghilang setelah dilakukan pelindian dengan air, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.7. Pola difraksi yang terbentuk setelah proses alkali fusion, berubah menjadi amorf setelah dilakukan pelindian dengan air. Bentuk amorf ini disebabkan oleh sebagian besar komponen zirkonat yang terbentuk selama reaksi alkali fusion terhidrolisis selama pelindian dengan air dan



berubah menjadi oksida hidrat amorf kompleks, sesuai dengan reaksi berikut (Yamagata *et al.*, 2008):



Sedangkan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  dan NaOH yang berlebih dipisahkan dari endapan melalui proses pelindian dengan air. Pada sampel N500, puncak-puncak difraksi kristal zirkon menjadi semakin jelas jika dibandingkan pola difraksi sampel sebelum dilakukan pelindian dengan air. Hal tersebut semakin memperjelas bahwa proses alkali fusion zirkon dengan NaOH pada suhu 500°C selama 15 menit tidak efektif jika dibandingkan dengan alkali fusion pada suhu 600°C dan 700°C.

Hasil analisis perilaku termal menggunakan DSC/TGA yang diperlihatkan pada Gambar 4.8 menunjukkan bahwa kedua kurva TG dari sampel K700 dan N700 memperlihatkan dua bagian yang berbeda. Bagian pertama adalah pengurangan berat yang sangat signifikan yaitu 23,84% pada sampel K700 yang terjadi dibawah suhu 330°C dan 19,30% pada sampel N700 yang terjadi dibawah suhu 200°C. Bagian pertama ini berkaitan dengan proses penguapan air yang masih tersisa dalam sampel. Bagian kedua adalah pengurangan berat yang lebih kecil sampai pada keadaan jenuh, yaitu sebesar 3,87% pada sampel K700 diatas suhu 330°C dan 6,41% pada sampel N700 diatas suhu 200°C. Bagian kedua ini berkaitan dengan proses dehidrasi  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  untuk membentuk  $\text{ZrO}_2$  melalui kondensasi permukaan gugus -OH yang tersisa di dalam struktur material yang dapat menjadi tempat pembentukan inti dari fasa tetragonal. Hasil TGA mengindikasikan bahwa komponen air di dalam sampel K700 lebih banyak dibandingkan sampel N700. Hal ini mungkin berkaitan dengan gugus -OH di dalam kisi oksida sampel K700 lebih banyak dibandingkan pada sampel N700 sehingga diperlukan suhu yang lebih tinggi untuk menghilangkan komponen air pada sampel K700 secara keseluruhan.

Kurva DSC pada Gambar 4.8 menunjukkan adanya puncak reaksi endotermik pada suhu sekitar 100°C baik untuk sampel K700 dan N700. Hal ini berkaitan dengan proses penguapan air yang terserap dalam sampel selama proses sintesis. Kemudian terdapat puncak reaksi endotermik kedua pada suhu sekitar 140°C untuk sampel N700 dan pada suhu sekitar 155°C untuk sampel K700. Puncak endotermik kedua ini berkaitan dengan pelepasan sisa air yang berada di dalam struktur material. Proses eksotermik pertama memiliki puncak pada suhu



320°C untuk sampel N700 dan pada suhu 340°C untuk sampel K700. Puncak eksotermik pertama ini berkaitan dengan proses pembentukan inti awal dari fasa metastabil zirkonia tetragonal dari bentuk amorf, hal ini disebabkan karena pada daerah suhu ini merupakan daerah suhu pelepasan gugus -OH dari struktur material membentuk uap air yang kemudian menjadi tempat awal mula pembentukan inti (*nucleation*) dari fasa tetragonal tersebut. Puncak proses eksotermik kedua terjadi pada suhu 680°C untuk sampel N700 dan pada suhu 840°C untuk sampel K700. Puncak eksotermik kedua ini berkaitan dengan terjadinya proses kristalisasi secara keseluruhan (*bulk*) menjadi fasa metastabil zirkonia tetragonal. Kristalisasi terjadi melalui dua mekanisme yaitu pembentukan inti (*nucleation*) dan pertumbuhan kristal (*crystal growth*) (Callister, 2007).

Diagram batang hasil dekomposisi zirkonia yang diperlihatkan pada Gambar 4.9 secara umum menunjukkan bahwa alkali fusion dengan NaOH lebih efektif dalam hal dekomposisi zirkon dibandingkan dengan alkali fusion dengan KOH. Suhu alkali fusion yang paling efektif yang diperoleh dari penelitian ini adalah pada suhu 700°C selama 15 menit, yaitu dengan persentase dekomposisi sebesar 97,52% untuk sampel N700 dan 85,25% untuk sampel K700. Efektivitas NaOH dalam dekomposisi zirkon kemungkinan besar disebabkan oleh titik lebur NaOH yang lebih rendah yaitu 318°C dibandingkan KOH yaitu 406°C. NaOH yang melebur pada suhu yang lebih rendah akan memiliki waktu reaksi yang lebih lama dibandingkan KOH, sehingga dekomposisi zirkon oleh NaOH menjadi lebih tinggi, terutama untuk waktu tahan selama 15 menit.

Pola XRD zirkonia yang melalui proses alkali fusion dengan KOH diperlihatkan pada Gambar 4.11. Pola XRD pada sampel K500 memperlihatkan pola difraksi dengan puncak yang masih sangat lebar. Puncak yang sangat lebar dapat mengindikasikan bahwa kristal yang terbentuk sangat kecil atau kristalisasi yang tidak sempurna. Pada zirkonia, agar kristalisasi terjadi, ion OH<sup>-</sup> harus dihilangkan melalui perlakuan termal (Hesmatpour dan Aghakanpour, 2012). Kristalisasi yang belum sempurna yang terjadi pada sampel K500 kemungkinan besar disebabkan oleh ion OH<sup>-</sup> yang masih banyak dalam sampel K500 yang dikalsinasi pada suhu kalsinasi 700°C selama 3 jam, baik berasal dari ikatan gugus -OH maupun molekul air yang berikatan dalam sampel. Sesuai dengan penelitian



yang dilakukan oleh Guo dkk. bahwa bentuk zirkonia amorf pada pola XRD menandakan proses dehidrasi yang belum sempurna dari molekul air yang berikatan pada zirkonium hidroksida (Guo *et al.*, 2004). Oleh karena itu, perlu suhu yang lebih tinggi atau waktu tahan yang lebih lama untuk melepaskan lebih banyak ion  $\text{OH}^-$  sehingga kristalisasi pada sampel K500 dapat terjadi. Berbeda dengan sampel alkali fusion dengan KOH, pada sampel alkali fusion dengan NaOH, kristal zirkonia tetragonal sudah terbentuk dengan kristalinitas yang lebih tinggi.

Pada penelitian yang telah dilakukan Marinšek dkk. (2001) menemukan bahwa semakin besar rasio air:  $\text{Zr}^{4+}$  pada proses presipitasi akan menyebabkan semakin banyak molekul air yang berikatan secara fisika dalam gel yang dihasilkan. Hasil dekomposisi pada Gambar 4.9 mengindikasikan bahwa sampel alkali fusion dengan KOH memiliki jumlah ion  $\text{Zr}^{4+}$  yang lebih kecil di dalam larutan hasil leaching HCl dibandingkan sampel alkali fusion dengan NaOH. Pada penelitian ini, penambahan volume larutan HCl pada proses pelindian dengan HCl dilakukan berdasarkan massa hasil pelindian air, semakin besar massa pelindian air semakin banyak volume larutan HCl yang digunakan. Hasil pelindian air dari sampel alkali fusion dengan KOH memiliki massa yang lebih besar dari sampel alkali fusion dengan NaOH. Hal ini disebabkan karena banyaknya kandungan zirkon yang tidak terdekomposisi, ditambah senyawa  $\text{K}_2\text{ZrSiO}_4$  pada sampel alkali fusion dengan KOH yang tidak larut dalam air selama proses pelindian dengan air. Sedangkan, pada sampel alkali fusion dengan NaOH senyawa silikat akan larut dalam air dan terpisahkan selama proses pelindian air. Hal ini menyebabkan volume larutan HCl menjadi berlebih pada sampel alkali fusion dengan KOH, yang kemudian akan bereaksi menghasilkan garam dan air ketika dicampurkan larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Air yang dihasilkan dari reaksi ini akan memperbesar rasio air:  $\text{Zr}^{4+}$  saat proses presipitasi. Besarnya perbandingan air terhadap  $\text{Zr}^{4+}$  pada sampel alkali fusion dengan KOH menyebabkan semakin banyak molekul air yang berikatan dalam struktur molekul gel. Hal ini dapat dikonfirmasi dari hasil DSC/TGA pada Gambar 4.8 dimana penurunan massa akibat penguapan air yang berikatan pada sampel K700 lebih besar dibandingkan sampel N700.

Dari hasil yang telah diperoleh dapat dilihat bahwa dengan kalsinasi serbuk zirkonia pada suhu  $700^\circ\text{C}$  selama 3 jam akan memberikan hasil yang berbeda antar



sampel alkali fusion dengan KOH dan sampel alkali fusion dengan NaOH. Sampel alkali fusion dengan KOH memiliki kristalinitas yang lebih rendah dibandingkan sampel alkali fusion dengan NaOH, hal ini sesuai dengan hasil analisis DSC/TGA dari sampel K700 dan N700, yang dipilih untuk mewakili sampel lain dengan basa yang sama pada proses alkali fusion. Hasil analisis DSC/TGA yang diperlihatkan pada Gambar 4.8. Suhu kalsinasi 700°C terletak setelah suhu kristalisasi *bulk* dari sampel N700 (680°C) namun terletak sebelum suhu kristalisasi *bulk* dari sampel K700 (840°C). Hal ini yang menyebabkan kristalinitas dari serbuk zirkonia dari sampel alkali fusion dengan KOH masih sangat rendah. Proses kristalisasi kemungkinan besar terhambat oleh molekul-molekul air yang masih berikatan. Seperti yang ditunjukkan dari hasil analisis FTIR pada Gambar 4.14, pada sampel K700 masih terdapat puncak koordinasi O-H dari molekul air. Semakin banyak gugus hidroksil dan molekul air yang berikatan dengan kation zirkonium maka semakin jauh jarak antar zirkonium, sehingga pertumbuhan kristal menjadi lebih lambat ketika diberi perlakuan termal (Hernawan *et al.*, 2011).

Fasa zirkonia tetragonal pada umumnya stabil pada rentang suhu 1.175-2.370°C. Pada penelitian ini, dihasilkan zirkonia fasa tetragonal yang stabil pada suhu ruang walaupun tanpa pemberian dopan. Fasa zirkonia tetragonal yang stabil pada suhu ruang tanpa penambahan dopan mengindikasikan bahwa kristal zirkonia yang dihasilkan sangat kecil (Judes dan Kamaraj *et al.*, 2009). Garvie menjelaskan bahwa stabilisasi fasa zirkonia tetragonal merupakan pengaruh dari ukuran partikel, yang didasarkan pada energi permukaan (*surface energy*) zirkonia tetragonal yang lebih kecil daripada bentuk monoklinik (Isfahani *et al.*, 2012). Pernyataan ini didukung oleh puncak-puncak pola XRD yang lebar dari sampel yang telah dikalsinasi pada suhu 700°C, yang mengindikasikan bahwa ukuran kristal zirkonia yang dihasilkan sangat kecil. Analisis ukuran kristal melalui XRD, ditemukan bahwa fasa zirkonia tetragonal stabil jika ukuran kristal maksimal 30 nm (Shukla dan Seal, 2005). Estimasi ukuran kristal zirkonia hasil sintesis pada sampel alkali fusion dengan NaOH menggunakan program MAUD 2.33 ditunjukkan pada Tabel 4.4. Dari estimasi kristal tersebut, kemungkinan penyebab stabilisasi fasa tetragonal dari zirkonia hasil sintesis salah satunya adalah karena ukuran kristal yang sangat kecil.



Dari hasil analisis XRF terhadap serbuk zirkonia hasil sintesis pada Tabel 4.4, diketahui bahwa sejumlah impuritas seperti Hf, Ti, Ca, Fe dan Y masih belum berhasil untuk dihilangkan. Namun Hf dan Zr secara kimia memiliki sifat yang mirip sehingga tidak dapat dipisahkan dengan proses reduksi secara umum, namun secara nuklir sifat keduanya sangat jauh berbeda (Poernomo, 2012). Zirkonia dengan kadar Hf tinggi tidak dapat digunakan sebagai bahan baku reaktor nuklir, namun Hf tidak berpengaruh negatif jika digunakan untuk keperluan bahan baku keramik tahan api (refraktori).

Hasil analisis XRF serbuk zirkonia hasil sintesis dari pasir alam Kereng Pangi yang ditunjukkan pada Tabel 4.4 menunjukkan bahwa didapatkan zirkonia kadar berat Zr sekitar 96% berat. Metode alkali fusion-kopresipitasi terbukti efektif dalam memisahkan Si dari zirkonia yang ada dalam pasir zirkon, hal ini dapat dilihat pada hasil XRF bahwa hampir pada semua sampel tidak terdeteksi unsur Si kecuali pada sampel N500. Secara umum dapat dilihat bahwa kandungan Zr pada sampel alkali fusion dengan NaOH selalu lebih tinggi dibandingkan pada sampel alkali fusion dengan KOH pada masing-masing suhu yang sama, namun masih dalam rentang yang sangat kecil. Penurunan kadar  $ZrO_2$  pada sampel alkali fusion dengan KOH disebabkan oleh munculnya pengotor berupa aluminium. Pengotor berupa aluminium berasal dari spatula aluminium yang digunakan saat pengambilan sampel hasil proses alkali fusion. Sampel hasil proses alkali fusion dengan KOH memiliki tekstur yang lebih padat dan keras dibandingkan dengan NaOH yang memiliki tekstur lembut dan mudah untuk di hancurkan menjadi serbuk. Oleh karena tekstur yang keras, kemungkinan kontaminasi aluminium dari spatula saat menghancurkan dan mengambil sampel menjadi sangat besar.

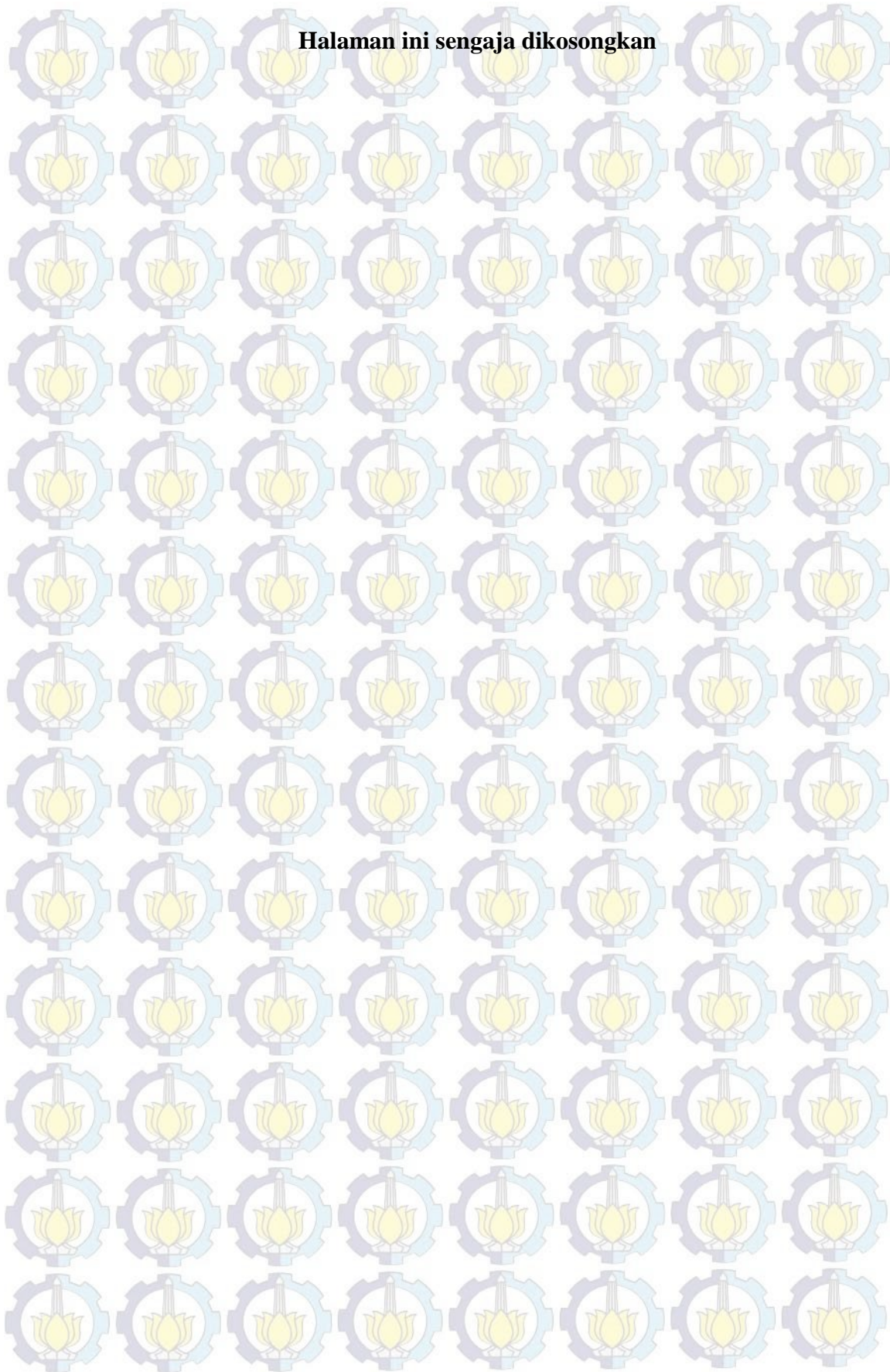
Partikel primer serbuk zirkonia yang berukuran nanometer (berdasarkan analisis menggunakan program MAUD) cenderung untuk beraglomerasi, seperti yang diperlihatkan pada Gambar 4.16. Semakin kecil ukuran partikel, semakin besar luas permukaan spesifik dan energi dari partikel tersebut. Semakin besar luas permukaan spesifik maka semakin banyak jumlah atom di permukaan yang memiliki koordinasi yang tidak lengkap dimana setiap atom memiliki situs koordinasi yang kosong yang disebut sebagai *dangling bond*. Hal ini menyebabkan kecenderungan setiap partikel untuk berikatan (ikatan antar permukaan) dengan



partikel terdekatnya dan membentuk aglomerasi. Aglomerasi juga merupakan cara partikel-partikel untuk mengurangi kelebihan energi permukaan karena ukurannya yang kecil. Oleh sebab itu, meskipun dilakukan dispersi dengan metode sonikasi, partikel-partikel kecil akan tetap cenderung melakukan aglomerasi setelah proses sonikasi. Sehingga perlu digunakan surfaktan yang tepat untuk melakukan dispersi partikel zirkonia hasil sintesis.



**Halaman ini sengaja dikosongkan**





## DAFTAR PUSTAKA

- Abdelkader, A.M, Daher, A., dan El-Kashef, E. (2008), "Novel Decomposition Method for Zircon", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 460, hal 577–580.
- Affatato, S., Goldoni, M., Testoni, M., dan Toni, A. (2001), "Mixed Oxides Prosthetic Ceramic Ball Heads. Part 3: Effect of the ZrO<sub>2</sub> Fraction on the Wear of Ceramic on Ceramic Hip Joint Prostheses. A Long-Term in Vitro Wear Study", *Biomaterials*, vol. 22, hal. 717-723.
- Alper, A.M. 2013, *High Temperature Oxides: Oxides of Rare Earths, Titanium, Zirconium, Hafnium, Niobium and Tantalum, Part 2*. Elsevier.
- Bailey, J.E., Lewis, D., Librant, J.M., dan Porter, L.J. (1972), "Phase Transformations in Milled Zirconia", *Trans J Br Ceram Soc*, vol. 71, hal. 25-30.
- Biswas, R.K., Habib, M.A., Karmakar, A.K., dan Islam, M.R. (2010), "A Novel Method for Processing of Bangladeshi Zircon: Part I: Baking, and Fusion with NaOH", *Hydrometallurgy*, vol. 103, hal. 124-129.
- Bechepeche, A.P., Treu Jr, O., dan Longo, E. (1999), "Experimntal and Theoretical Aspects of The Stabilization of Zirconia", *Journal of Material Science*, vol. 34, hal. 2751-2756.
- Caffarena, V.R., Ogaswara, T., Pinho, M.S., dan Capitaneo, J.L. (2006), "Samarium-Iron Garnet Nanopowder Obtained by Co-Precipitation", *Latin American Applied Research*, vol. 36, hal. 137-140.
- Callister, Jr. D. W. 2007, *Materials Science and Engineering An Introduction*, 7<sup>th</sup> edition, John Wiley and Sons, Inc., United States of America.
- Cardarelli, G. (2008), "Materials Handbook: A Concise Desktop Referenc", Edisi 2, Springer Science & Business Media, London.
- Chiang, Y.-M., Birnie, D.P., Kingery, W.D. (1997), "Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering", Wiley, New York.
- Cypres, R., Wollast, R., dan Raucq, J. (1963), "Polymorphic Conversion of Pure Zirconia", *Ber. Deut. Keram. Ges.*, vol. 40 hal. 527-532.
- Dutra, A. J. B., Silva, R.J.F.D., dan Afonso, J.C. (2012), "Alkali Fusion Followed by a Two-Step Leaching of a Brazilian Zircon Concentrate", *Hydrometallurgy*, vol. 117-118, hal. 94-100.
- Donachie, M. J. 2000, *Titanium: A Technical Guide*. ASM International, Ohio.



Elsner, H. (2013), "DERA Rohstoffinformationen Zircon – Insufficient Supply in the Future?", DERA, Berlin.

Garvie, C. R. (1964), "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect", *The Journal of Physics Chemistry*, vol. 69, no. 4, hal. 1238-1243.

Guo, G. -Y., Chen, Y. -L., dan Ying, W. -J. (2004), "Thermal, Spectroscopic and X-ray Diffraction Analyses of Zirconium Hydroxides Precipitated at Low pH Values", *Material Chemistry and Physics*, vol. 84, hal. 308-314.

Hanchar, J. Mheshmatpour, F., dan Aghakanpour, R. B. (2012), "Synthesis and Characterization of Superfine Pure Tetragonal Nanocrystalline Sulfated Zirconia Powder by A Non-Alkoxide Sol-Gel Route", *Advanced Powder Technology*, vol. 23, hal. 80–87.

Hanchar, J. M., dan Finch, R. J. (2003), "Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-Group Minerals", *Rev. Mineral. Geochem*, vol. 53, hal. 1–25.

Hartono, S.B. (2012), "Pengaruh Pressureless Sintering Terhadap Fracture Toughness Komposit Kaolin-Zirconia", *TRAKSI*, vol. 12, no. 2. Hal. 16-27.

Helvey, G.A. (2008), "Zirconia and Computer-aided Design/Computer-aided Manufacturing (CAD/CAM) Dentistry", *AEGIS Communications*, vol.4, issue 4.

Hernawan, Septawendar, R., Sofiyaningsih, N., dan Sutardi, S. (2011), "The Zirconia Phase Transformation in the Preparation of Nano Zirconia by Calcining a Gel-Emulsion Precursor", *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 12, no. 5, hal. 561-566.

Huang, C., Tang, Z., dan Zhang, Z. (2001), "Differences Between Zirconium Hydroxide ( $\text{Zr}(\text{OH})_{4.n}\text{H}_2\text{O}$ ) and Hydrous Zirconia ( $\text{ZrO}_2.n\text{H}_2\text{O}$ )", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 7, hal. 1637-1638.

Isfahani T. D., Javadpour, J., Khavandi, A., Dinnebier, R., Rezaie, H. R., dan Goodarzi, M. (2012), "Mechanochemical Synthesis of Zirconia Nanoparticles: Formation Mechanism and Phase Transformation", *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 31, hal. 21–27.

Judes, J., dan Kamaraj, V. (2008), "Preparation and Characterization of Yttria Stabilized Zirconia Minispheres by The Sol-Gel Drop Generation Method", *Materials Science-Poland*, vol.27, no. 2, hal. 407-415.

Kazemi, F., Saberi, A., Malek-Ahmadi, S., Sohrabi, S., Rezaie, H.R., dan Tahriri, M. (2011), "A Novel Method for Synthesis of Metastable Tetragonal Zirconia Nanopowders at Low Temperatures", *Ceramics – Silikáty*, vol. 55, no. 1, hal. 25-30.



Keramidas, V.G., dan White, W.B. (1974), "Raman Scattering Study of the Crystallization Phase Transformation of  $ZrO_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 57, hal. 22-24.

Kriven, W. (1995), "Displacive Transformations and their Applications in Structural Ceramics", *Journal de Physique IV*, vol. 05, hal. C8-101-C8-110.

Kurapova, O.Y., dan Konakov, V.G. (2014), "Phase Evolution In Zirconia Based Systems", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol.36, hal. 177-190.

Lide, D.R. (2005), "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Boca Raton, FL.

Liu, R., Qu, J., Song, J., Qi, T., dan Du, A. (2014), "Analysis of Water Leaching and Transition Processes in Zirconium Oxychloride Octahydrate Production", *Ceramics International*, vol. 40, hal. 1431-1438.

Livage, J., Doi, K., dan Mazikres, C. (1968), "Nature and Thermal Evolution of Amorphous Hydrated Zirconium Oxide", *J Am Ceram Soc*, vol. 51, hal. 349-353.

Manhique, A. (2003), "Optimisation of Alkali-fusion Process for Zircon Sands: A Kinetic Study for the Process." University of Pretoria, Pretoria.

Marinšek, M., Maček, J., dan Meden, T. (2002), "Starved Water Hydrolysis of Different Precursors and its Influence on the Properties of Precipitated Zirconia" *Journal of Sol-Gel Science and Technology* vol. 23, hal. 119-127.

Material Design. (2009), "Temperature-Dependent Phase Transitions of  $ZrO_2$ ", Materials Design, Inc., USA.

Mitsuhashi, T., Ichihara, U., dan Tatsuke, U. (1973), "Characterization and Stabilization of Metastable Tetragonal  $ZrO_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 57, No. 2, hal. 97-101.

Nam, S. -H., Cho, S. -J., dan Boo, J., -H. (2012), "Growth Behaviour of Titanium Dioxide Thin Films at Different Precursor Temperatures", *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, No. 89, hal. 1-6.

Piconi, C., dan Maccauro, G. (1999), "Review Zirconia as a Ceramic Biomaterial", *Biomaterials*, vol. 20, hal. 1-25.

Pirkle, F.L, dan Podmeyer, D.A. (1993), "Zircon: Origin and Use", *Society For Mining. Metallurgy. And Exploration, Inc.*, vol. 292.

Poernomo, H. (2012), "Informasi Umum Zirkonia", Badan Tenaga Nuklir Nasional Pusat Teknologi Akselerator dan Poses Bahan, Yogyakarta.



Priyono, S., dan Febrianto, E.T. (2012), "Pemurnian Serbuk Zirkonia dari Zirkon", *TELAAH Jurnal Ilmu Pengetahuan dan Teknologi*, vol. 30, no.1, hal. 1-6.

Rana, P.R., Pratihara, S.K., dan Bhattacharyya, S. (2007), "Powder Processing and Densification Behaviour of Alumina – High Zirconia Nanocomposites Using Chloride Precursors", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 190, issues 1-3, hal. 350-357.

Sarkar, D., Mohapatra, D., Ray, S., Bhattacharyya, S., Adak, S., dan Niren, M. (2006), "Synthesis and Characterization of Sol-Gel Derived  $\text{ZrO}_2$  doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Nanopowder", *Ceramics International*, 2006.

Shukla, S. dan Seal, S. (2005), "Mechanisms of Room Temperature Metastable Tetragonal Phase Stabilisation in Zirconia", *International Material Reviews*, vol. 50, no. 1, hal. 1-20.

Skidmore, C. (2005), "Zirconium and Hafnium", *MinChem Ltd.*, UK.

Srinivasan, R., Angelis, R.J.D, Ice, G., dan Davis, .H. (1991), "Identification of Tetragonal and Cubic Structures of Zirconia Using Synchrotron X-Radiation Source", *J. Mater. Res.*, vol. 6, no. 6, hal. 1287-1292.

Štefanić, G., Štefanić, I. I., dan Musić, S. (2000), "Influence of the Synthesis Condition on The Properties of Hydrous Zirconia and the Stability of Low-Temperature  $t\text{-ZrO}_2$ ", *Material Chemistry and Physics*, vol. 65 hal. 197-207.

Štefanić, G., dan Musić, S. (2002), "Factors Influencing the Stability of Low Temperature Tetragonal  $\text{ZrO}_2$ ", *Croatica Chemica Acta*, vol. 75 hal. 727-767.

Stoia, M., Barvinschi, P., Tudoran, L. B., Negrea, A., dan Barvinschi, F. (2013), "Influence of Thermal Treatment on the Formation of Zirconia Nanostructured Powder by Thermal Decomposition of Different Precursors", *Journal of Crystal Growth*, vol. 381 hal. 93-99

Sulistiyono, E., dan Sajuti, D. (1996), "Pemurnian Zirkon untuk Bahan Dasar Refraktori Berbasis Zirkonia", *Prosiding Pertemuan Ilmiah Sains Materi*, hal. 41-49.

Wang, C., Zinkevich, M., dan Aldinger, F. (2004), "On the Thermodynamic Modeling of the Zr–O System", *CALPHAD*, vol. 28, hal. 281-292.

Wang, Z., Xu, Q., Xu, M., Wang, S., dan You, J. (2015), "In Situ Spectroscopic Studies of Decomposition of  $\text{ZrSiO}_4$  During Alkali Fusion Process Using Various Hydroxides", *RSC Adv*, vol. 5, hal. 11658-11666.



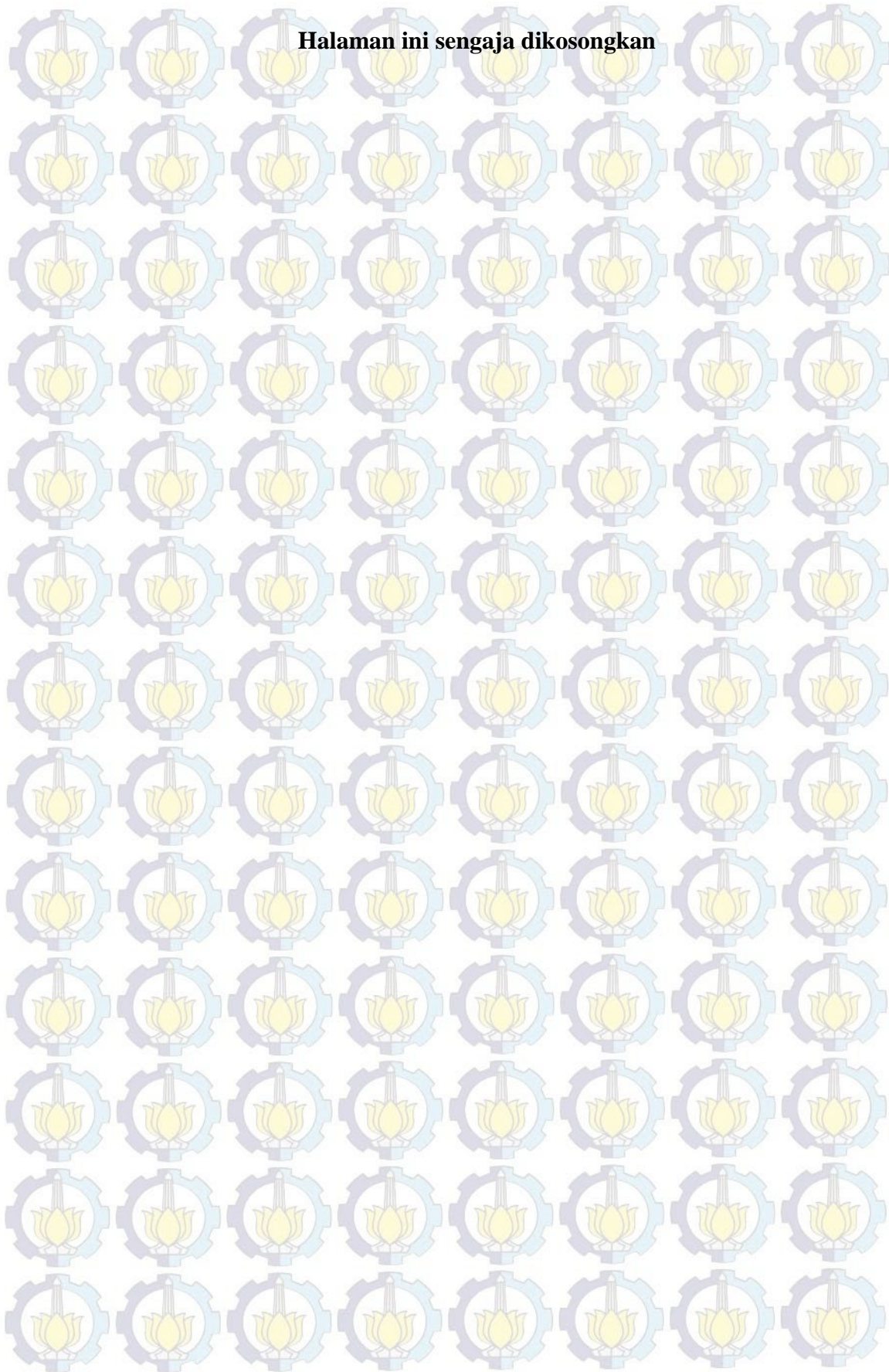
Wu, F.-C, dan Yu, S.-C. (1990), "The Crystallization and Phase Transformation of Stabilizer Doped Zirconia Powder with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Additive", *J. Cryst. Growth*, vol. 96, hal. 96-100.

Xu, G., Zhang, Y.-W., Liao, C.-S., dan Yan, C.-H. (2004), "Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transitions in Nanocrystalline Rare-Earth-Stabilized Zirconia Prepared by a Mild Hydrothermal Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 12, hal. 2275-2281.

Yamagata, C., Andrade, J.B., Ussui, V., Lima, N.B., dan Paschoal, J.O.A. (2008), "High Purity Zirconia and Silica Powders via Wet Process: Alkali Fusion of Zircon Sand", *Mater. Sci. Forum*, vol. 591–593, hal. 771–776.



**Halaman ini sengaja dikosongkan**





## **BAB 5**

### **KESIMPULAN**

#### **5.1. Kesimpulan**

Dari penelitian sintesis zirkonia dari pasir zirkon alam Kereng Pangi, Kalimantan Tengah, menggunakan metode alkali fusion-kopresipitasi, didapatkan beberapa kesimpulan yang menjawab tujuan penelitian ini, yaitu:

1. Dengan KOH dan NaOH sebagai variasi basa yang digunakan dalam proses alkali fusion, pada suhu 500°C, 600°C dan 700°C dengan waktu penahanan selama 15 menit, diperoleh bahwa:
  - a. NaOH lebih efektif dalam hal dekomposisi pasir zirkon selama proses alkali fusion dengan waktu penahanan 15 menit.
  - b. Suhu 700°C merupakan suhu paling efektif untuk digunakan pada proses alkali fusion dengan waktu penahanan 15 menit.
  - c. Kadar Zr dalam serbuk zirkonia yang dihasilkan pada kedua basa alkali fusion tidak memiliki perbedaan yang signifikan, yaitu sekitar 96%.
2. Beberapa karakteristik dari serbuk zirkonia hasil sintesis yang dianalisis memperlihatkan bahwa:
  - a. Fasa zirkonia yang dihasilkan dari sampel alkali fusion dengan NaOH adalah fasa tetragonal, sedangkan sampel alkali fusion dengan KOH memperlihatkan struktur zirkonia amorf dan fasa tetragonal.
  - b. Estimasi ukuran kristal zirkonia yang dihasilkan bervariasi, yaitu 2 nm untuk sampel K600, 3 nm untuk sampel K700, 9 nm untuk sampel N500, 10 nm untuk sampel N600 dan sampel N700. Analisis estimasi ukuran kristal pada sampel K500 tidak dapat dilakukan karena pola XRD yang dihasilkan menunjukkan struktur amorf.
  - c. Gambar SEM dari serbuk zirkonia pada sampel alkali fusion dengan KOH dan NaOH menunjukkan bentuk morfologi yang mirip, dimana partikel aglomerasi berbentuk seperti bola dengan ukuran yang bervariasi dalam rentang submikron.



## 5.2 Saran

Beberapa saran untuk penelitian selanjutnya:

1. Perlu dicari metode tepat yang lebih efektif untuk menghilangkan impuritas dari pasir zirkon sehingga akan diperoleh zirkonia hasil sintesis dengan kemurnian tinggi.
2. Perlu dilakukan eksplorasi efektifitas penggunaan jenis basa yang berbeda dengan variasi waktu tahan selama proses alkali fusion dan menambah variable jenis basa yang digunakan.
3. Dilakukan kontrol variable yang berpengaruh terhadap hasil sintesis untuk mendapatkan hasil analisis yang lebih akurat.



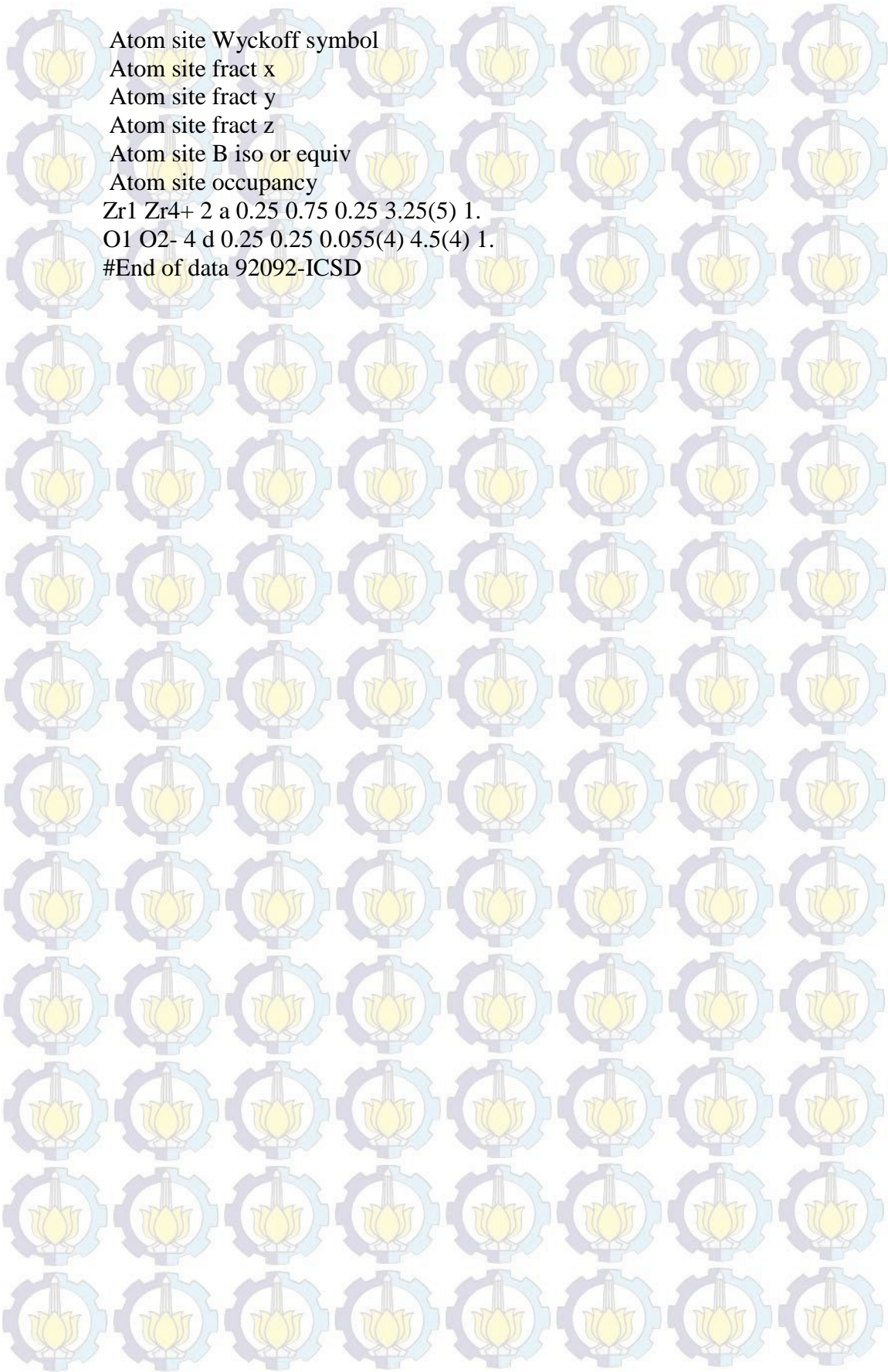
## LAMPIRAN A

### Data ICSD Analisis Data Difraksi Sinar-X

#### Fasa ZrO<sub>2</sub> Tetragonal

Data	92092-ICSD
Database code	ICSD 92092
Audit creation date	2002-10-01
Chemical name systematic	Zirconium oxide
Chemical formula Structural	Zr O <sub>2</sub>
Chemical formula sum	O <sub>2</sub> Zr <sub>1</sub>
Publ section Title	O <sub>2</sub> Zr <sub>1</sub>
Citation id	ASTM primary
Citation journal abbrev	Physical Review, Serie 3. B - Condensed
Citation year	2000
Citation journal volume	62
Citation page first	8731
Citation page last	8737
Citation journal id	PRBMDO
Publ author name	Bouvier, P.; Djurado, E.; Lucazeau, G.; Le Bihan, T.
Cell length a	3.512(3)
Cell length b	3.512(3)
Cell length c	4.988(8)
Cell angle alpha	90
Cell angle beta	90
Cell angle gamma	90
Cell volume	61.5206
Cell formula units z	2
Symmetry space group name	h-m 'p 42/n m c'
Symmetry int tables number	137
Refine ls r factor all	0.0334
Symmetry equiv pos site id	
Symmetry equiv pos as xyz	1 'y+1/2, x+1/2, -z+1/2' 2 '-y, x+1/2, -z+1/2' 3 'y+1/2, -x, -z+1/2' 4 '-y, -x, -z+1/2' 5 'x+1/2, y+1/2, -z' 6 '-x, y+1/2, -z' 7 'x+1/2, -y, -z' 8 '-x, -y, -z' 9 '-y+1/2, -x+1/2, z+1/2' 10 'y, -x+1/2, z+1/2' 11 '-y+1/2, x, z+1/2' 12 'y, x, z+1/2' 13 '-x+1/2, -y+1/2, z' 14 'x, -y+1/2, z' 15 '-x+1/2, y, z' 16 'x, y, z'
Atom type symbol	
Atom type oxidation number	Zr <sup>4+</sup> 4. O <sup>2-</sup> -2.
Atom site label	atom site type symbol
Atom site symmetry	multiplicity





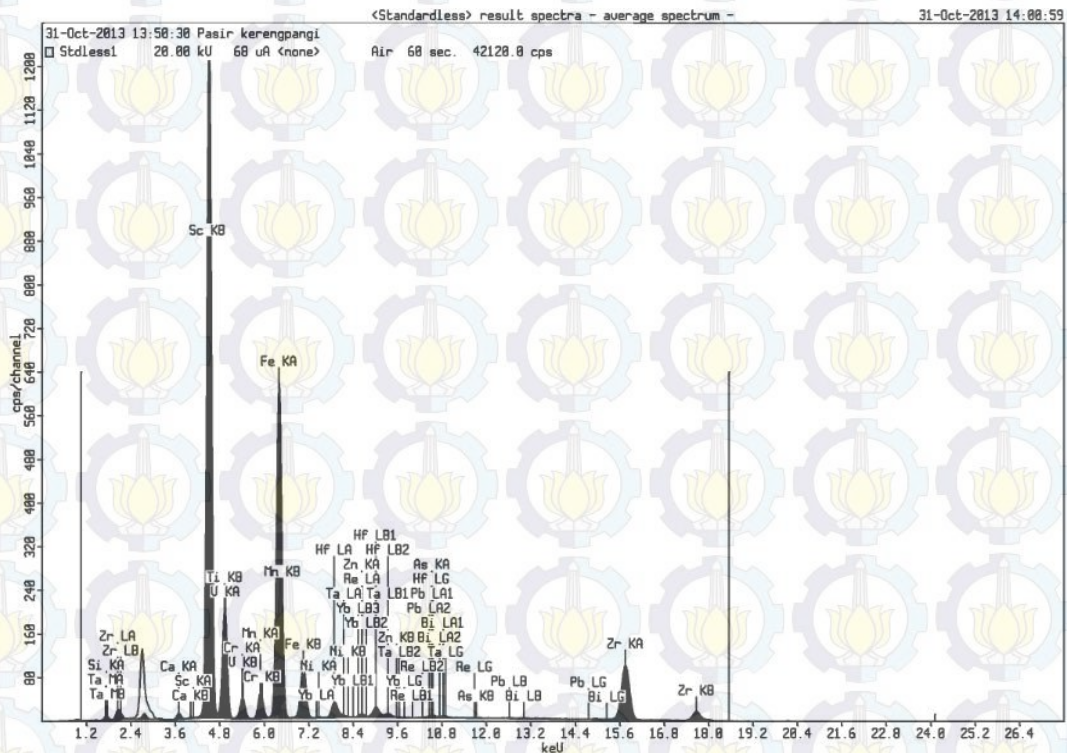
Atom site Wyckoff symbol  
 Atom site fract x  
 Atom site fract y  
 Atom site fract z  
 Atom site B iso or equiv  
 Atom site occupancy  
 Zr1 Zr4+ 2 a 0.25 0.75 0.25 3.25(5) 1.  
 O1 O2- 4 d 0.25 0.25 0.055(4) 4.5(4) 1.  
 #End of data 92092-ICSD



## LAMPIRAN B

### Data X-Ray Fluorescence (XRF)

#### A. Pasir Zirkon



31-Oct-2013 13:59:04

#### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident
Pasir kerengpangi

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	31-Oct-2013 13:45:33
Measurement period - end	31-Oct-2013 13:50:30
Position	1

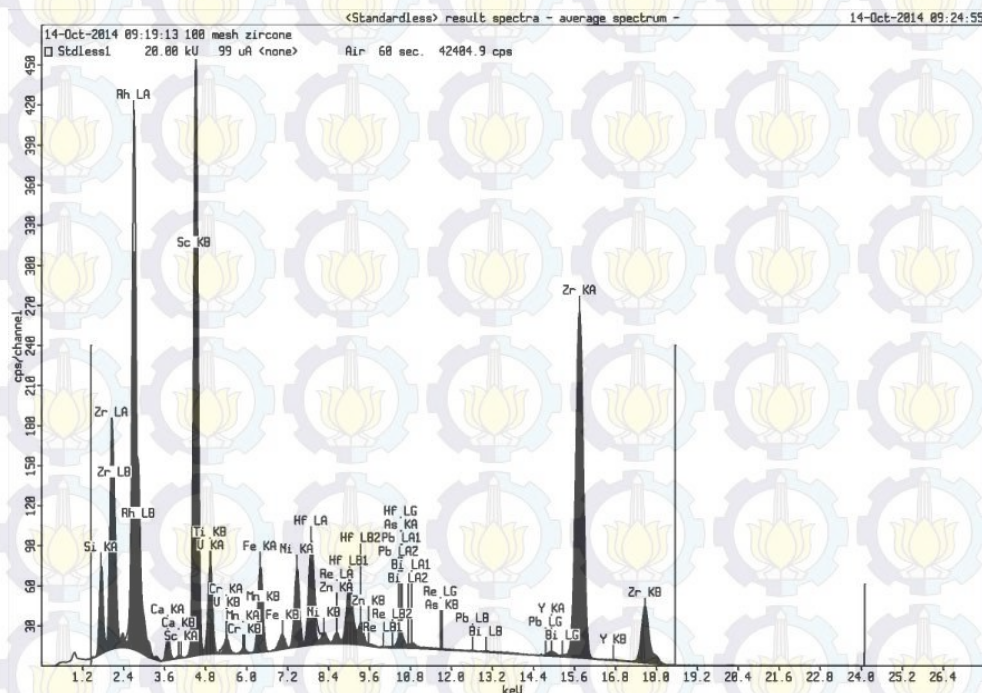
Compound	Si	Ca	Sc	Ti	V	Cr
Conc	0.50 +/- 0.01	0.27 +/- 0.007	0.02 +/- 0.002	19.4 +/- 0.2	0.44 +/- 0.16	0.425 +/- 0.0199
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Mn	Fe	Ni	Zn	As	Zr
Conc	0.497 +/- 0.002	6.34 +/- 0.008	0.01 +/- 0.003	0.046 +/- 0.004	0.01 +/- 0.007	70.4 +/- 0.1
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Yb	Hf	Ta	Re	Pb	Bi
Conc	0.03 +/- 0.01	1.23 +/- 0.04	0.11 +/- 0.008	0.05 +/- 0.03	0.09 +/- 0.02	0.13 +/- 0.03
Unit	%	%	%	%	%	%



## B. Pasir Zirkon Setelah Separasi Magnetik



14-Oct-2014 09:24:28

### Sample results - Averages

Page 1

Sample Ident	
100 mesh zircon	

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	14-Oct-2014 08:54:25
Measurement period - end	14-Oct-2014 09:19:13
Position	3

Compound	Si	Ca	Sc	Ti	V
Conc	2.99 +/- 0.009	0.23 +/- 0.005	0.001 +/- 0.00095	3.59 +/- 0.06	0.080 +/- 0.003
Unit	%	%	%	%	%

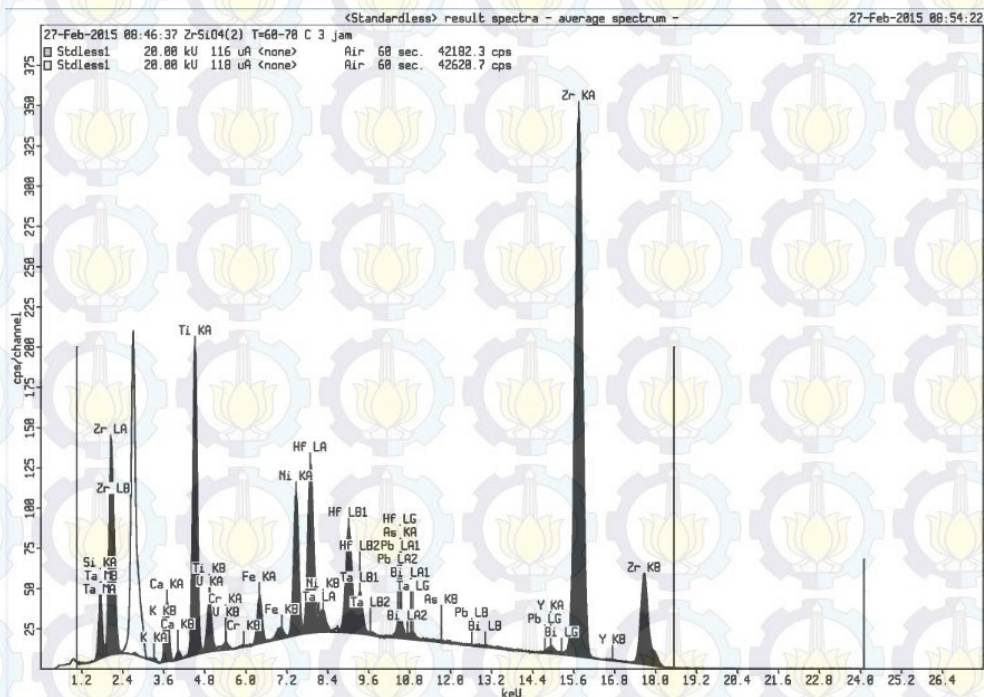
Compound	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn
Conc	0.057 +/- 0.003	0.012 +/- 0.001	0.275 +/- 0.003	0.215 +/- 0.001	0.028 +/- 0.001
Unit	%	%	%	%	%

Compound	As	Y	Zr	Hf	Re
Conc	0.01 +/- 0.002	0.23 +/- 0.004	90.9 +/- 0.07	1.27 +/- 0.01	0.005 +/- 0.003
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Pb	Bi
Conc	0.01 +/- 0.002	0.04 +/- 0.005
Unit	%	%



## C. Pasir Zirkon Setelah Ekstraksi dengan Larutan HCl



27-Feb-2015 08:57:46

### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident	
ZrSiO4(2) T=60-70 C 3 jam	

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	27-Feb-2015 08:23:27
Measurement period - end	27-Feb-2015 08:46:37
Position	2

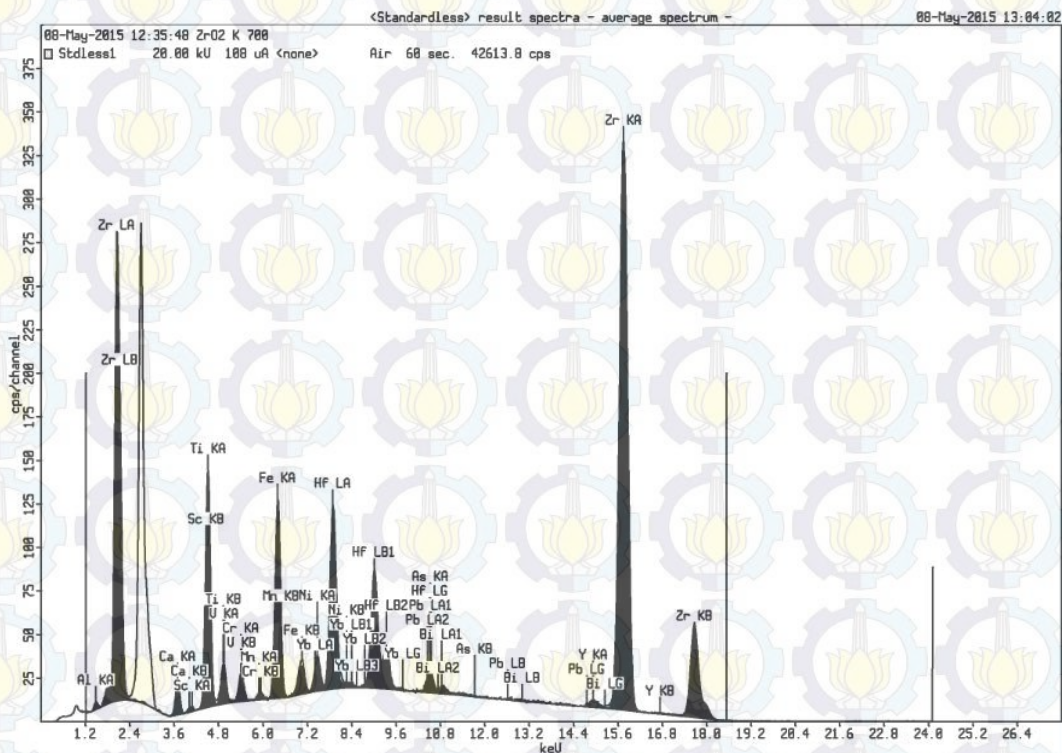
Compound	Si	K	Ca	Ti	V
Conc	1.0 +/- 0.006	0.031 +/- 0.004	0.430 +/- 0.003	1.29 +/- 0.004	0.020 +/- 0.0008
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Cr	Fe	Ni	Y	As
Conc	0.018 +/- 0.0003	0.099 +/- 0.002	0.256 +/- 0.002	0.23 +/- 0.007	0.0005 +/- 0.0006
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Zr	Hf	Ta	Pb	Bi
Conc	95.2 +/- 0.01	1.41 +/- 0.004	0.037 +/- 0.004	0.01 +/- 0.007	0.01 +/- 0.002
Unit	%	%	%	%	%



## D. Serbuk Zirkonia K700



### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident  
**ZrO2 K 700**

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	08-May-2015 11:39:09
Measurement period - end	08-May-2015 12:35:48
Position	5

Compound	Al	Ca	Sc	Ti	V
Conc	0.49 +/- 0.02	0.22 +/- 0.002	0.005 +/- 0.002	0.935 +/- 0.005	0.030 +/- 0.011
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Cr	Mn	Fe	Ni	As
Conc	0.072 +/- 0.002	0.0088 +/- 0.0017	0.400 +/- 0.002	0.058 +/- 0.001	0.005 +/- 0.0001
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Y	Zr	Yb	Hf	Pb
Conc	0.23 +/- 0.003	96.0 +/- 0.02	0.03 +/- 0.008	1.47 +/- 0.04	0.01 +/- 0.003
Unit	%	%	%	%	%

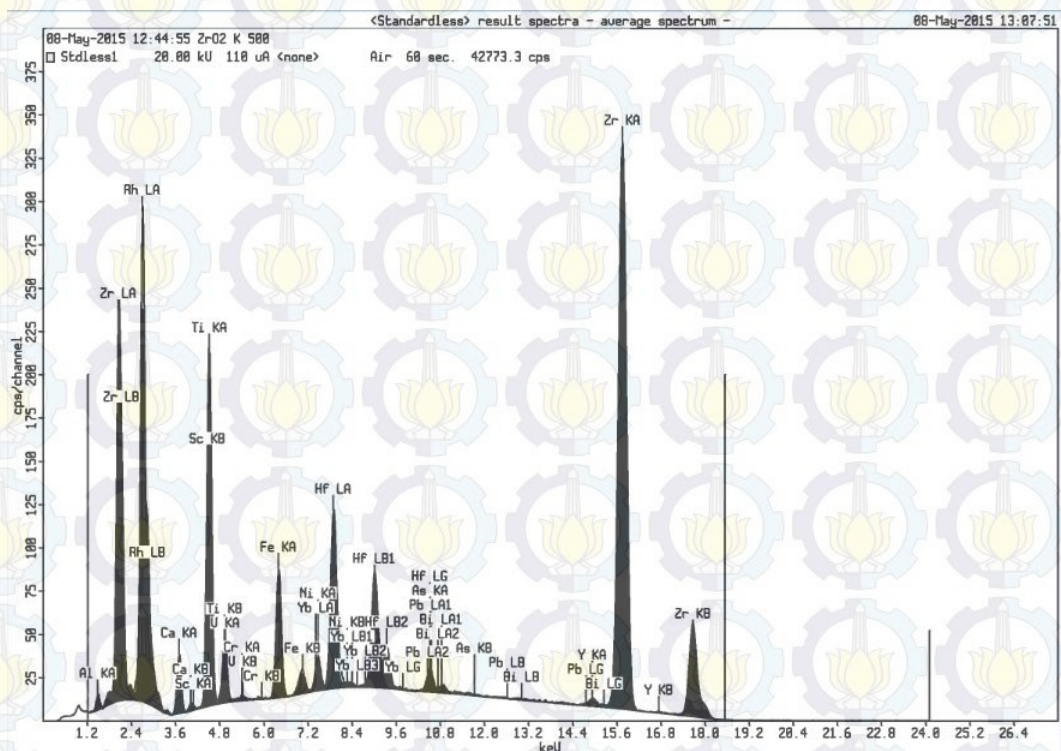
Compound	Bi
Conc	0.02 +/- 0.001
Unit	%







## F. Serbuk Zirkonia K500



08-May-2015 13:07:31

### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident	
ZrO2 K 500	

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	08-May-2015 11:47:36
Measurement period - end	08-May-2015 12:44:55
Position	9

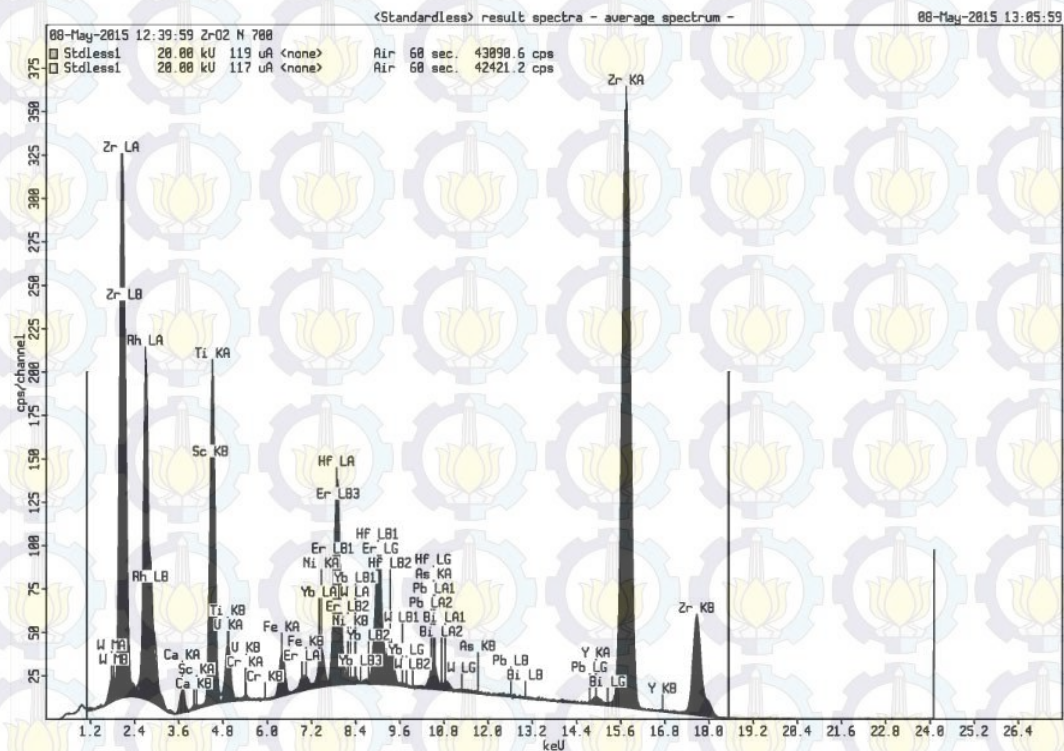
Compound	Al	Ca	Sc	Ti	V	Cr
Conc	1.0 +/- 0.04	0.397 +/- 0.002	0.003 +/- 0.002	1.39 +/- 0.005	0.039 +/- 0.014	0.009 +/- 0.002
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Fe	Ni	As	Y	Zr	Yb
Conc	0.258 +/- 0.001	0.054 +/- 0.002	0.005 +/- 0.004	0.24 +/- 0.001	95.1 +/- 0.03	0.03 +/- 0.005
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Hf	Pb	Bi
Conc	1.42 +/- 0.04	0.011 +/- 0.005	0.02 +/- 0.003
Unit	%	%	%



## G. Serbuk Zirkonia N700



08-May-2015 13:05:39

### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident
ZrO2 N 700

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	08-May-2015 11:43:25
Measurement period - end	08-May-2015 12:39:59
Position	7

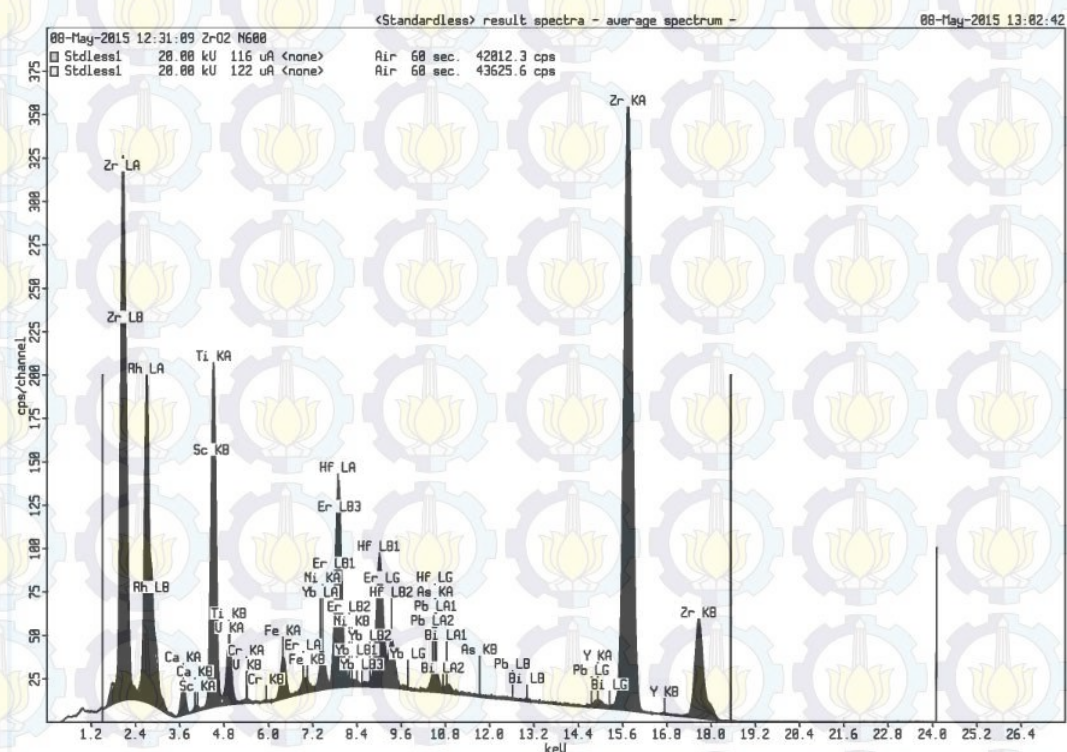
Compound	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Fe
Conc	0.15 +/- 0.003	0.010 +/- 0.002	1.23 +/- 0.008	0.051 +/- 0.002	0.006 +/- 0.001	0.084 +/- 0.0003
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Ni	As	Y	Zr	Er	Yb
Conc	0.058 +/- 0.002	0.006 +/- 0.0009	0.22 +/- 0.007	96.6 +/- 0.03	0.01 +/- 0.005	0.03 +/- 0.006
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Hf	W	Pb	Bi
Conc	1.49 +/- 0.002	0.01 +/- 0.008	0.01 +/- 0.002	0.01 +/- 0.001
Unit	%	%	%	%



## H. Serbuk Zirkonia N600



08-May-2015 13:02:23

### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident	
ZrO2 N600	

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	08-May-2015 11:37:07
Measurement period - end	08-May-2015 12:31:09
Position	4

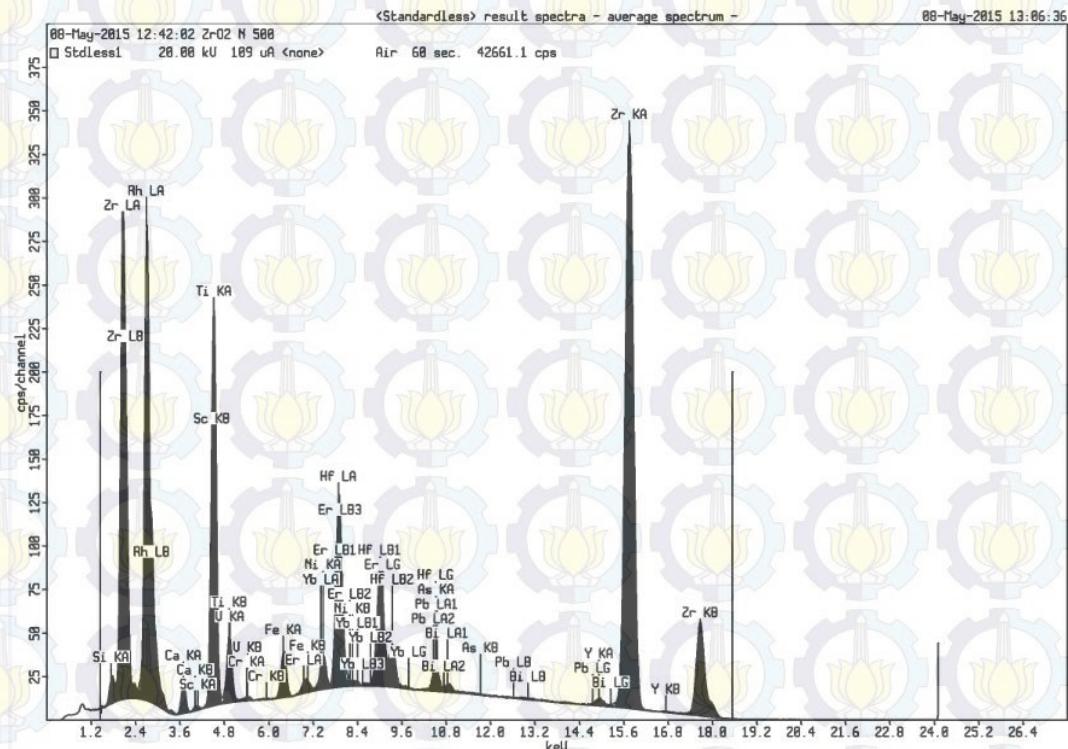
Compound	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Fe
Conc	0.20 +/- 0.004	0.008 +/- 0.003	1.27 +/- 0.01	0.043 +/- 0.014	0.008 +/- 0.0009	0.079 +/- 0.001
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Ni	As	Y	Zr	Er	Yb
Conc	0.058 +/- 0.003	0.006 +/- 0.002	0.22 +/- 0.005	96.5 +/- 0.03	0.01 +/- 0.0009	0.03 +/- 0.002
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Hf	Pb	Bi
Conc	1.51 +/- 0.04	0.013 +/- 0.009	0.011 +/- 0.002
Unit	%	%	%



# I. Serbuk Zirkonia N500



08-May-2015 13:06:14

## Sample results - Averages

Page 1

Sample ident	
ZrO2 N 500	

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	08-May-2015 11:45:28
Measurement period - end	08-May-2015 12:42:02
Position	8

Compound	Si	Ca	Sc	Ti	V	Cr
Conc	0.43 +/- 0.0096	0.20 +/- 0.002	0.008 +/- 0.0004	1.52 +/- 0.002	0.056 +/- 0.001	0.006 +/- 0.0003
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Fe	Ni	As	Y	Zr	Er
Conc	0.093 +/- 0.0004	0.055 +/- 0.002	0.008 +/- 0.002	0.22 +/- 0.005	95.9 +/- 0.02	0.010 +/- 0.004
Unit	%	%	%	%	%	%

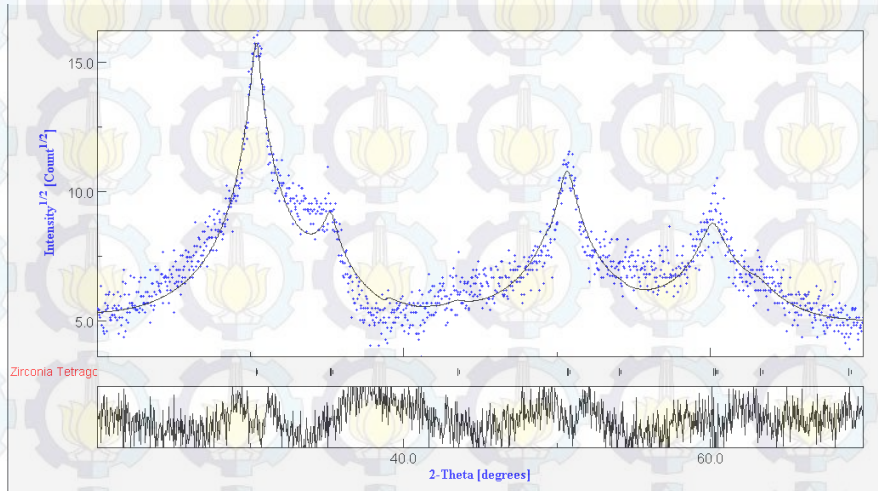
Compound	Yb	Hf	Pb	Bi
Conc	0.03 +/- 0.003	1.45 +/- 0.006	0.01 +/- 0.002	0.02 +/- 0.002
Unit	%	%	%	%



## LAMPIRAN C

### Analisis Estimasi Ukuran Kristal dengan Software MAUD

#### A. K700



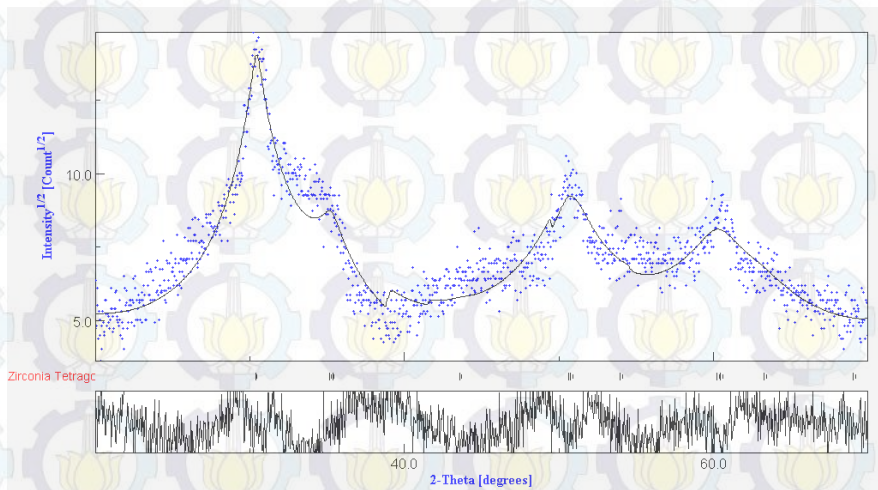
K700.par:Sample\_x:Zirconia Tetragonal:Isotropic:\_riet\_par\_cryst\_size value:25.722317 error:2.8808146

K700.par:Sample\_x:Zirconia Tetragonal:Isotropic:\_riet\_par\_rs\_microstrain value:0.024019301 error:0.004226968

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile ZrO2 K700.cpi : Rwp: 0.17584252, Rp: 0.13350996, Rwpb: 0.16952386, Rpb: 0.13132076

#### B. K600



K600.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_cryst\_size value:20.62063 error:3.0762157

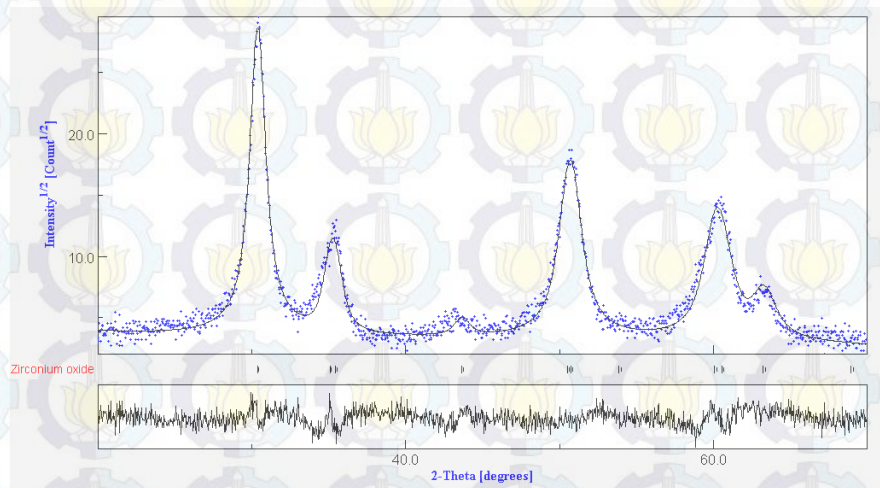
K600.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_rs\_microstrain value:0.045821827 error:0.0033108513

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile ZrO2 K600.cpi : Rwp: 0.18290871, Rp: 0.1442209, Rwpb: 0.19148567, Rpb: 0.14592855



### C. N700



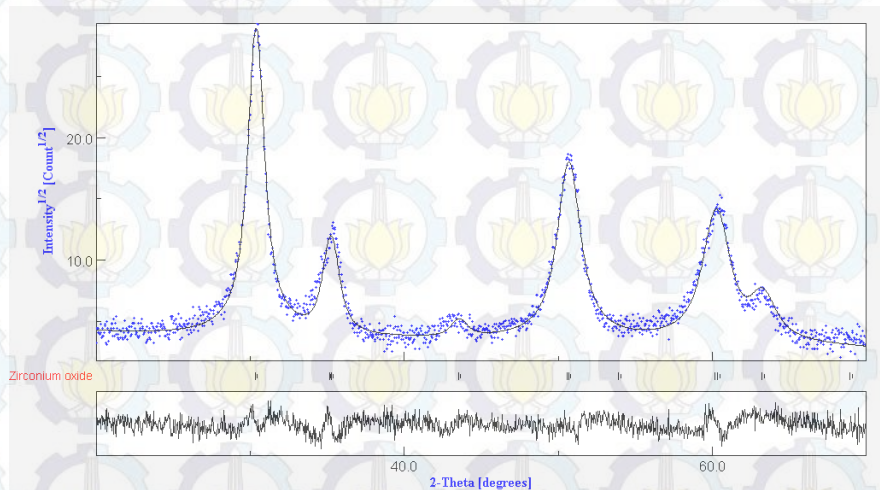
N700.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic: riet\_par\_cryst\_size value:100.03857 error:4.108728

N700.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic: riet\_par\_rs\_microstrain value:0.0073242662 error:1.9296462E-4

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile ZrO2 N700.cpi : Rwp: 0.17130758, Rp: 0.12231281, Rwpb: 0.14488156, Rpb: 0.10900404

### D. N600



N600.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic: riet\_par\_cryst\_size value:96.84395 error:3.6592884

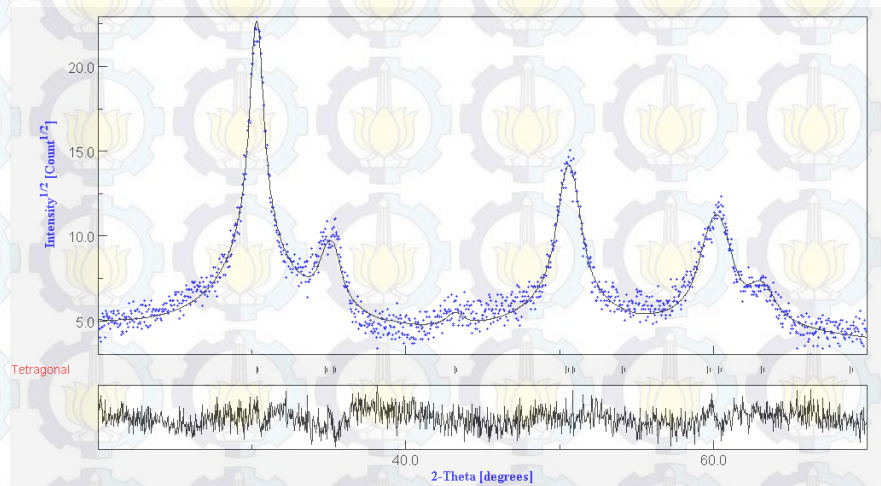
N600.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic: riet\_par\_rs\_microstrain value:0.008228502 error:1.8075874E-4

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile ZrO2 N600.cpi : Rwp: 0.16116878, Rp: 0.11515656, Rwpb: 0.13319744, Rpb: 0.10201708



## E. N500



N500.par:Sample\_x:Tetragonal:Isotropic: riet\_par\_cryst\_size value:87.34933 error:9.267943

N500.par:Sample\_x:Tetragonal:Isotropic: riet\_par\_rs\_microstrain value:0.007588575 error:4.1984077E-4

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile ZrO2 N500.cpi : Rwp: 0.15274158, Rp: 0.112794794, Rwpb: 0.13595143, Rpb: 0.10637706



## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A	Data ICSD Analisis Data Difraksi Sinar-X Fasa $\text{ZrO}_2$ Tetragonal .....	61
Lampiran B	Data X-Ray Fluorescence (XRF) .....	63
Lampiran C	Analisis Estimasi Ukuran Kristal dengan Software MAUD. ....	72





THESIS - SF 142502

**SYNTHESIS OF  $\text{ZrO}_2$  FROM KERENG PANGI  
NATURAL ZIRCON SAND BY ALKALI FUSION-  
COPRECIPITATION METHOD**

Atin Nuryadin  
1113 201 004

SUPERVISOR  
Dr.rer.nat. Triwikantoro, M.Si.

MAGISTER PROGRAM  
STUDY ON MATERIAL SCIENCES  
DEPARTMENT OF PHYSICS  
FACULTY OF MATHEMATIC AND NATURAL SCIENCES  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
SURABAYA  
2015



# **SINTESIS $ZrO_2$ DARI PASIR ZIRKON ALAM KERENG PANGI DENGAN METODE ALKALI FUSION- KOPRESIPITASI**

Nama : Atin Nuryadin  
NRP : 1113 201 004  
Pembimbing : Dr.rer.nat. Triwikantoro, M.Si.

## **ABSTRAK**

Pada penelitian ini telah disintesis zirkonia ( $ZrO_2$ ) dari pasir alam zirkon yang berasal dari Kereng Pangi, Kalimantan Tengah, dengan menggunakan metode alkali fusion-kopresipitasi. Preparasi awal pasir zirkon dilakukan melalui separasi magnetik, pencucian ultrasonik, perendaman HCl 2M dan pemanasan dalam larutan HCl 10,15M dengan tujuan untuk mereduksi impuritas-impuritas dalam pasir zirkon. Proses kemudian dilanjutkan dengan alkali fusion yang dilakukan dengan menggunakan 2 variasi basa yaitu NaOH dan KOH, pelindian dengan air, pelindian dengan HCl, kopresipitasi dengan  $NH_4OH$ , dan kalsinasi. Perbandingan mol antara pasir zirkon dan basa untuk masing-masing proses alkali fusion adalah 1:8. Alkali fusion dilakukan pada variasi suhu masing-masing  $500^\circ C$ ,  $600^\circ C$  dan  $700^\circ C$  dengan waktu penahanan selama 15 menit. Analisis XRD hasil alkali fusion menunjukkan bahwa dengan basa KOH, unsur Zr dan Si cenderung untuk masih berikatan membentuk  $K_2ZrSiO_4$ , sedangkan dengan basa NaOH, unsur Zr dan Si terpisah menjadi senyawa  $Na_2ZrO_2$  dan  $Na_2SiO_3$ . Pada suhu alkali fusion  $500^\circ C$ , masih terdeteksi adanya senyawa zirkon yang tidak bereaksi. Dekomposisi pasir zirkon lebih efektif pada alkali fusion dengan NaOH pada suhu  $700^\circ C$  dibandingkan KOH, yaitu masing-masing sebesar 97,52% dan 85,25%. Hasil XRD serbuk zirkonia pada sampel alkali fusion dengan KOH menunjukkan adanya struktur amorf dan fasa tetragonal, sedangkan alkali fusion dengan NaOH menunjukkan pola XRD fasa tunggal tetragonal, hal ini berkaitan dengan poses dehidrasi yang belum sempurna pada sampel alkali fusion dengan KOH. Analisis XRF menunjukkan bahwa kadar Zr dalam serbuk zirkonia yang dihasilkan pada kedua basa alkali fusion tidak memiliki perbedaan yang signifikan, yaitu sekitar 96%berat. Gambar SEM dari serbuk zirkonia pada sampel alkali fusion dengan KOH dan NaOH menunjukkan bentuk morfologi yang mirip, dimana partikel aglomerasi berbentuk seperti bola dengan ukuran yang bervariasi dalam rentang submikron.

**Kata kunci:** Sintesis, Zirkonia, Zirkon, Alkali Fusion, Kopresipitasi.



# SYNTHESIS OF $\text{ZrO}_2$ FROM KERENG PANGI NATURAL ZIRCON SAND BY ALKALI FUSION-COPRECIPITATION METHOD

Name : Atin Nuryadin  
Registration Number : 1113 201 004  
Supervisor : Dr.rer.nat. Triwikantoro, M.Si.

## ABSTRACT

In this research has been synthesised zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) from natural zircon sand that was obtained from Kereng Pangi, Central Kalimantan, by alkali fusion-coprecipitation method. The initial preparation of zircon sand was done by magnetic separation, ultrasonic cleaning, soaking in 2M HCl and heating in 10,15M HCl to reducing any impurities of the zircon sand. The next process is alkali fusion which was done by 2 kind of alkalis variation which is NaOH and KOH, leaching by water, leaching by HCl, coprecipitation by  $\text{NH}_4\text{OH}$ , and the last stage is calcination. The mole ratio of zircon sand and alkalis for each fusion is 1:8. The fusion temperature was performed on  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  and  $700^\circ\text{C}$  with holding time 15 minutes. The XRD analysis shows that in sample fusion of zircon sand with KOH, Zr and Si elements are not separated into different compounds but converted to the form of  $\text{K}_2\text{ZrSiO}_4$ . Whereas in sample fusion of zircon sand with NaOH, the Zr and Si elements are separated into different compounds in alkali fusion process, which is  $\text{Na}_2\text{ZrO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . In alkali fusion temperature of  $500^\circ\text{C}$ , still detected unreacted zircon compound. Zircon sand decomposition by alkali fusion with NaOH is more effective than by KOH at  $700^\circ\text{C}$ , which is 97,52% and 85,25% respectively. The XRD analysis result of zirconia powder from the sample alkali fusion with KOH shows that there are amorphous structure and tetragonal phase, whereas alkali fusion with NaOH shows XRD pattern of tetragonal single phase, this corresponds to dehydration process of sample alkali fusion with KOH that was not complete yet. The XRF analysis shows that the Zr content in zirconia powder that was produced from both of the alkalis on alkali fusion process does not have significant difference. Which is about 96%wt. SEM images of zirconia powder of sample alkali fusion with KOH and NaOH shows similar morphology, where the agglomeration is spherical like with size varies in submicron range.

**Keywords:** Synthesize, Zirconia, Zircon, Alkali Fusion, Coprecipitation.



## KATA PENGANTAR

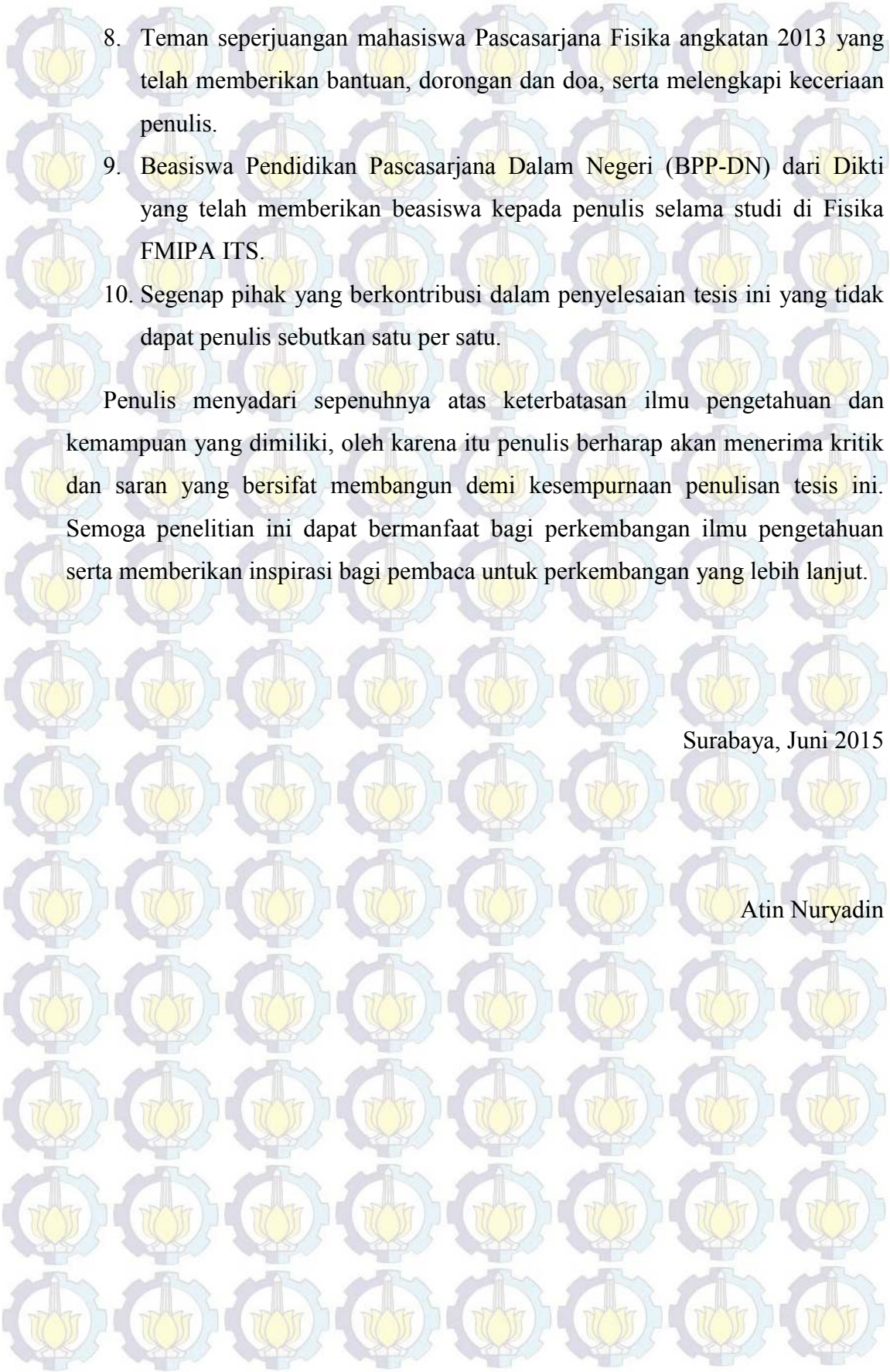
Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT atas berkat limpahan rahmat, taufik, dan hidayah-Nya penulis dapat menyelesaikan Tesis sebagai syarat wajib untuk memperoleh gelar Magister Sains (M.Si) pada jurusan Fisika FMIPA ITS Surabaya dengan judul:

### **“SINTESIS $ZrO_2$ DARI PASIR ZIRKON ALAM KERENG PANGI DENGAN METODE ALKALI FUSION-KOPRESIPITASI”**

Penulis menyadari bahwa terselesaikannya penyusunan Tesis ini tidak terlepas dari bantuan dan dukungan dari berbagai pihak, maka pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dr.rer.nat. Triwikantoro, M.Si, selaku dosen pembimbing tesis yang senantiasa memberikan bimbingan, wawasan, inspirasi, dan motivasi sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis ini.
2. Prof. Suminar Pratapa, Ph.D, dan Dr. M. Zainuri, M.Si, selaku dosen penguji atas saran, kritik, masukan, dan arahnya sehingga memperluas wawasan penulis.
3. Dr. Yono Hadi Pramono, selaku Ketua Jurusan Fisika FMIPA ITS yang telah memberikan kemudahan sarana kepada penulis selama kuliah sampai terselesaikannya tesis ini.
4. Seluruh Staf Pengajar di Jurusan Fisika FMIPA ITS, terimakasih atas pendidikan, ilmu pengetahuan, dan motivasi yang telah diberikan.
5. Ayahanda Karsipi dan Ibunda Maswati yang telah memberikan dukungan moril maupun materi, motivasi dan doa sepenuhnya kepada penulis untuk menjadi seorang yang berguna bagi dirinya sendiri, keluarga, orang lain serta bangsa dan negara.
6. Kakakku serta adik-adikku yang telah memberikan dukungan, motivasi dan doa kepada penulis.
7. Rekan satu tim Zirkon: Herman Aldila, Mohammad Abdullah dan Ayu Novia Lisdawati.



- 
8. Teman seperjuangan mahasiswa Pascasarjana Fisika angkatan 2013 yang telah memberikan bantuan, dorongan dan doa, serta melengkapi keceriaan penulis.
  9. Beasiswa Pendidikan Pascasarjana Dalam Negeri (BPP-DN) dari Dikti yang telah memberikan beasiswa kepada penulis selama studi di Fisika FMIPA ITS.
  10. Segenap pihak yang berkontribusi dalam penyelesaian tesis ini yang tidak dapat penulis sebutkan satu per satu.

Penulis menyadari sepenuhnya atas keterbatasan ilmu pengetahuan dan kemampuan yang dimiliki, oleh karena itu penulis berharap akan menerima kritik dan saran yang bersifat membangun demi kesempurnaan penulisan tesis ini. Semoga penelitian ini dapat bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan serta memberikan inspirasi bagi pembaca untuk perkembangan yang lebih lanjut.

Surabaya, Juni 2015

Atin Nuryadin



## DAFTAR ISI

HALAMAN PENGESAHAN .....	i
ABSTRAK .....	ii
ABSTRACT .....	iii
KATA PENGANTAR .....	iv
DAFTAR ISI .....	vi
DAFTAR GAMBAR .....	viii
DAFTAR TABEL .....	ix
DAFTAR LAMPIRAN .....	x
<b>BAB 1 PENDAHULUAN</b>	
1.1. Latar Belakang .....	1
1.1. Perumusan Masalah .....	3
1.2. Tujuan Penelitian .....	3
1.3. Batasan Masalah .....	3
1.4. Manfaat Penelitian .....	3
<b>BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1. Pasir Zirkon .....	5
2.2. Zirkonia ( $ZrO_2$ ) .....	7
2.3. Mekanisme Stabilisasi Fasa Metastabil Zirkonia Tetragonal pada Suhu Ruang .....	11
2.4. Alkali Fusion dalam Sintesis Zirkonia dari Zirkon .....	16
2.5. Kopresipitasi Sintesis Zirkonia dari Zirkon .....	18
<b>BAB 3 METODE PENELITIAN</b>	
3.1. Alat dan Bahan .....	21
3.1.1. Alat .....	21
3.1.2. Bahan .....	21
3.2. Prosedur Kerja .....	22
3.2.1. Preparasi Pasir Zirkon .....	22
3.2.2. Sintesis Zirkonia ( $ZrO_2$ ) .....	23
3.3. Karakterisasi Material .....	25
3.3.1. Analisis Komposisi Elemen dalam Material .....	25
3.3.2. Analisis Pola Difraksi Sinar-X Material .....	25



3.3.3.	Analisis Termal Hasil Presipitasi .....	25
3.3.4.	Analisis Spektrum FTIR Zirkonia Hasil Sintesis .....	26
3.3.5.	Analisis Morfologi Serbuk Zirkonia .....	26
3.3.6.	Analisis Ukuran Partikel Zirkonia.....	26
3.5.	Diagram Alir Penelitian .....	27
<b>BAB 4 HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN</b>		
4.1	Analisis Pasir Zirkon .....	29
4.2.	Analisis Proses Sintesis Zirkonia.....	31
4.2.1.	Alkali Fusion .....	31
4.2.2.	Pelindian dengan Air .....	33
4.3.	Analisis Perilaku Termal Hasil Presipitasi .....	34
4.4.	Dekomposisi Zirkon. ....	35
4.5.	Analisis Pola XRD Zirkonia Hasil Sintesis.....	36
4.6.	Analisis Spektrum FTIR Serbuk Zirkonia Hasil Sintesis.....	39
4.7.	Analisis Komposisi Serbuk Zirkonia Hasil Sintesis. ....	41
4.8.	Analisis Ukuran Partikel dan Morfologi Serbuk Zirkonia Hasil Sintesis.....	41
4.9.	Pembahasan.....	43
<b>BAB 5 KESIMPULAN</b>		
5.1.	Kesimpulan.....	53
5.2.	Saran .....	54
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>		<b>55</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>		<b>61</b>
<b>BIOGRAFI PENULIS .....</b>		<b>75</b>



## DAFTAR TABEL

<b>Tabel 2.1</b>	Parameter Struktur Unit Sel untuk <i>c</i> -, <i>t</i> -, dan <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> .....	9
<b>Tabel 4.1</b>	Hasil Analisis XRF Sampel Pasir Zirkon.....	29
<b>Tabel 4.2</b>	Hasil Analisis XRF Sampel Pasir Zirkon Setelah Separasi Magnetik.....	30
<b>Tabel 4.3</b>	Hasil Analisis XRF Sampel Pasir Zirkon Setelah Ekstarksi Menggunakan Larutan HCl.....	31
<b>Tabel 4.4</b>	Hasil Analisis Estimasi Ukuran Kristal Zirkonia Hasil Sintesis Berdasarkan Pola XRD Menggunakan Program Maud.....	39
<b>Tabel 4.5</b>	Komposisi Serbuk Zirkonia Hasil Sintesis Berdasarkan Analisis XRF .....	41
<b>Tabel 4.6</b>	Ukuran Aglomerasi Partikel Rata-Rata Berdasarkan Hasil Pengukuran PSA.....	42



## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 2.1</b>	(a) Model Atomik Struktur Kristal Zirkon, (b) Desain Geometri Kristal Zirkon. Merah adalah Struktur Bisdisphenoid $ZrO_8$ dan Cokelat adalah Tetrahedron $SiO_4$ .....	6
<b>Gambar 2.2</b>	Butir Zirkon.....	6
<b>Gambar 2.3</b>	Diagram Fasa O-Zr dan Struktur Zirkonia Fasa Monoklinik pada Suhu Ruang (rt), Fasa Tetragonal pada Suhu Tinggi (ht1) dan Fasa Kubik pada Suhu Tinggi (ht2). Transisi Fasa yang Telah Diamati Terjadi pada Suhu 1205°C dan 2377°C .....	9
<b>Gambar 2.4</b>	Mekanisme Penguatan oleh Transformasi Fasa Tetragonal-Monoklinik Zirkonia .....	10
<b>Gambar 2.5</b>	Perubahan Luas Permukaan Spesifik Secara Teori sebagai Fungsi dari Ukuran Nanokristal.....	14
<b>Gambar 2.6</b>	Diagram Energi Bebas Skematis dari Zirkonia Monoklinik dan Tetragonal.....	15
<b>Gambar 2.7</b>	Tahapan Proses Hidroksilasi dan Dehidrasi pada Alkali Fusion Zirkon dengan NaOH.....	17
<b>Gambar 2.8</b>	Tahapan Proses Hidroksilasi dan Dehidrasi pada Alkali Fusion Zirkon dengan KOH .....	18
<b>Gambar 2.9</b>	(a) Struktur Cluster $[Zr(OH)_6]^{2-}$ , (b) Susunan Struktur Polimerisasi Prekursor dan (c) Struktur Skematis $Zr(OH)_4$ .....	19
<b>Gambar 3.1</b>	Pasir Zirkon yang Berasal dari Desa Kereng Pangi, Kalimantan Tengah.....	22
<b>Gambar 3.2</b>	Rangkuman Proses Sintesis Zirkonia.....	24
<b>Gambar 3.3</b>	Diagram Alir Penelitian.....	27
<b>Gambar 4.1</b>	Pasir Zirkon Sebelum dan Sesudah Separasi Magnetik serta Pengotor Magnetik yang Berhasil Dipisahkan .....	29
<b>Gambar 4.2</b>	Pola XRD Sampel Pasir Zirkon yang Telah Diseparasi Magnetik.....	30
<b>Gambar 4.3</b>	Hasil alkali fusion pada sampel (a) K700 dan (b) N700.....	31



<b>Gambar 4.4</b>	Pola XRD sampel setelah proses alkali fusion menggunakan KOH pada suhu 500°C (K500), 600°C (K600) dan 700°C (K700) selama 15 menit .....	32
<b>Gambar 4.5</b>	Pola XRD sampel setelah proses alkali fusion menggunakan NaOH pada suhu 500°C (K500), 600°C (K600) dan 700°C (K700) selama 15 menit.....	33
<b>Gambar 4.6</b>	Pola XRD dari endapan kering sampel K500, K600 dan K700 setelah dilindi dengan air.....	34
<b>Gambar 4.7</b>	Pola XRD dari endapan kering sampel N500, N600 dan N700 setelah dilindi dengan air.....	34
<b>Gambar 4.8</b>	Hasil analisis perilaku termal menggunakan DSC/TGA untuk sampel K700 dan N700 setelah proses presipitasi. ....	35
<b>Gambar 4.9</b>	Dekomposisi zirkon.....	36
<b>Gambar 4.10</b>	Serbuk Zirkonia Hasil Sintesis .....	37
<b>Gambar 4.11</b>	Pola XRD zirkonia hasil sintesis dari zirkon yang melalui proses alkali fusion dengan KOH pada suhu 700°C selama 3 jam .....	37
<b>Gambar 4.12</b>	Pola XRD standar zirkonia tetragonal dan kubik serta pola XRD sampel K700.....	38
<b>Gambar 4.13</b>	Pola XRD zirkonia hasil sintesis dari zirkon yang melalui proses alkali fusion dengan NaOH pada suhu 700°C selama 3 jam.....	39
<b>Gambar 4.14</b>	Spektra serapan FTIR serbuk zirkonia pada sampel K700 dan N700.....	40
<b>Gambar 4.15</b>	Distribusi Ukuran Aglomerasi Partikel Zirkonia Sampel Alkali Fusion dengan (a) KOH dan (b) NaOH.....	41
<b>Gambar 4.16</b>	Gambar SEM dari Serbuk Zirkonia Sampel (a) K700 dan (b) N700 .....	42



## BIOGRAFI PENULIS



Atin Nuryadin, berasal dari Desa Semayang, Kec. Kenohan, Kab. Kutai Kartanegara, Kalimantan Timur. Penulis lahir di Desa Liang pada tanggal 17 Juli 1990, merupakan anak kedua dari empat bersaudara pasangan Karsipi dan Maswati. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SDN 009 Desa Semayang, MTs Bahrul Ulum Desa Semayang, SMAN 1 Kota Bangun dan S1 Pendidikan Fisika

Universitas Mulawarman angkatan 2007. Setelah lulus S1 pada tahun 2011, penulis bekerja di Bank Mandiri Micro Bussines Cluster Samarinda 2 sebagai Cluster Admin. Penulis juga pernah menjadi staf pengajar honorer di FKIP Fisika Universitas Mulawarman. Pada tahun 2013 melalui Beasiswa Pendidikan Pascasarjana Dalam Negeri (BPP-DN), penulis berkesempatan untuk melanjutkan studi S2 di Jurusan Fisika Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) dengan bidang keahlian Fisika Material. Selama menjadi mahasiswa S2 Fisika ITS, penulis pernah mengikuti publikasi artikel ilmiah dalam seminar *The 2<sup>nd</sup> International Conference on Research, Implementation and Education of Mathematics and Science 2015 (2<sup>nd</sup> ICRIEMS)* di Yogyakarta. Akhir kata apabila ada kritik dan saran, dapat dikirimkan ke: [a10smart@hotmail.com](mailto:a10smart@hotmail.com).



# BAB 1

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Penggunaan zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ ) dalam berbagai bidang teknologi untuk aplikasi industri saat ini semakin berkembang pesat. Hal tersebut jelas berkaitan dengan sifat mekanik, termal, listrik, kimia dan optik yang sangat baik dari zirkonia (Yamagata *et al.*, 2008). Zirkonia umumnya digunakan pada berbagai aplikasi seperti sebagai katalis, sensor oksigen, sel bahan bakar, dan lapisan pelindung panas pada permukaan logam (Kazemi *et al.*, 2011).

Senyawa zirkonia yang terdapat di alam tidak dapat langsung digunakan karena masih bercampur dengan unsur-unsur lain. Pada umumnya, zirkonia di alam ditemui dalam bentuk pasir zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) yang merupakan kombinasi alami dari zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ ) dan silika ( $\text{SiO}_2$ ) (Poernomo, 2012).

Pemurnian zirkonia dari pasir zirkon tidak mudah, karena zirkon merupakan salah satu senyawa yang paling stabil ( $\Delta G^\circ_{1400\text{K}} = 1.489,1 \text{ kJ/mol}$ ) (Abdelkader *et al.*, 2008). Ikatan antara zirkonia dan silika yang kuat yang menyebabkan mineral tersebut sangat stabil (Skidmore, 2005). Saat ini, banyak dikembangkan metode-metode sintesis zirkonia dari pasir zirkon. Semua metode pada umumnya memiliki tiga langkah utama. Pertama, dekomposisi zirkon secara kimia atau thermal. Kedua, pelarutan secara selektif dalam suatu pelarut. Ketiga, senyawa zirkonium dipisahkan dari sisa pengotor (Hanchar dan Finch, 2003).

Indonesia diketahui memiliki cadangan mineral zirkon yang sangat melimpah, seperti yang terdapat di Kepulauan Riau, Pulau Kalimantan dan Pulau Bangka. Mineral zirkon akan menjadi prospek yang sangat cerah sebagai sumber utama pembuatan bahan keramik berbasis zirkonia jika bahan mineral tersebut dapat diolah dengan cara yang tepat. Terlebih lagi dengan adanya larangan ekspor bahan mentah tambang yang diturunkan dari Pasal 2 Bab II Undang-Undang No. 4 Tahun 2009 tentang Pertambangan Mineral dan Batu Bara (Minerba), yaitu Peraturan Menteri Energi dan Sumber Daya Mineral (Permen ESDM) RI No. 07 Tahun 2012 tentang “Peningkatan Nilai Tambah Mineral Melalui Kegiatan



Pengolahan dan Pemurnian Mineral”. Khusus untuk komoditas zirkonium, maka di dalam Lampiran II Permen ESDM tersebut telah membatasi produk minimum komoditas zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ ) yang dijual ke luar negeri yaitu  $(\text{ZrO}_2 + \text{Hf}) > 99\%$  (Poernomo, 2012). Maka diperlukan teknik pengolahan zirkonia yang mampu meningkatkan kualitas zirkonia yang mempunyai tingkat kemurnian yang tinggi dengan biaya yang serendah mungkin.

Salah satu metode sintesis zirkonia dari pasir zirkon yang sering digunakan adalah metode alkali fusion, yaitu mereaksikan zirkon dan basa dengan perbandingan mol tertentu pada suhu tinggi. Jenis basa yang biasa digunakan dalam sintesis zirkonia adalah natrium hidroksida ( $\text{NaOH}$ ) dan natrium karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Namun karena titik lebur  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  adalah 2,5 kali lebih besar dari  $\text{NaOH}$  (masing-masing 858.1 dan 323 °C) menyebabkan  $\text{NaOH}$  menjadi lebih baik untuk digunakan (Lide, 2005). Alasan lain kenapa  $\text{NaOH}$  lebih dipilih karena efek lingkungan dari  $\text{CO}_2$  yang dihasilkan dari reaksi antara zirkon dan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Beberapa penelitian menemukan bahwa dihasilkan beberapa senyawa yang tidak larut dalam air, seperti  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  dan  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$ , ketika digunakan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dengan jumlah sedikit. Ini berarti bahwa sifat kimia dari basa yang digunakan memainkan peranan penting dalam dekomposisi zirkon pada proses alkali fusion (Wang *et al.*, 2015). Abdelkader dkk. (2008) melaporkan bahwa alkali fusion zirkon dengan campuran ekuimolar  $\text{KOH-NaOH}$  memerlukan suhu yang lebih rendah dibandingkan dengan hanya menggunakan  $\text{NaOH}$ . Penelitian lainnya melaporkan bahwa alkali fusion zirkon dengan 8 mol  $\text{NaOH}$  pada suhu 700°C dapat mengurangi waktu tahan dari 2 jam menjadi 15 menit (Biswas *et al.*, 2010). Telah banyak dilakukan penelitian tentang efektifitas penggunaan basa tertentu dalam proses alkali fusion, namun penelitian yang membandingkan secara langsung efektifitas dari jenis basa terhadap proses alkali fusion masih sangat sedikit. Pada penelitian ini dilakukan sintesis zirkonia dari pasir zirkon alam yang diperoleh dari Kereng Pangi, Kalimantan Tengah. Pada tahap alkali fusion digunakan dua jenis basa yang berbeda yaitu  $\text{NaOH}$  dan  $\text{KOH}$ . Diharapkan akan diperoleh hasil zirkonia paling maksimal dengan suhu yang paling rendah diantara kedua jenis basa yang digunakan. Variasi suhu yang digunakan dalam alkali fusion pada penelitian ini adalah 500°C, 600°C dan 700°C dengan waktu penahanan selama 15 menit.



## **1.2 Perumusan Masalah**

Perumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimana pengaruh KOH dan NaOH yang digunakan dalam alkali fusion pasir zirkon alam dari Kereng Pangi terhadap hasil sintesis zirkonia yang diperoleh pada suhu alkali fusion 500°C, 600°C dan 700°C dengan waktu penahanan selama 15 menit?
2. Bagaimana karakteristik komposisi fasa, ukuran kristal dan morfologi partikel serbuk zirkonia terhadap perlakuan basa yang berbeda?

## **1.3 Tujuan Penelitian**

Berdasarkan pada perumusan masalah diatas, maka tujuan dari penelitian ini adalah sintesis dan karakterisasi zirkonia hasil sintesis pasir zirkon yang berasal dari Kereng Pangi, Kalimantan Tengah dengan menggunakan metode alkali fusion-kopresipitasi.

## **1.4 Batasan Masalah**

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Pasir zirkon yang digunakan berasal dari Kereng Pangi, Kalimantan Tengah.
2. Jenis basa yang digunakan saat alkali fusion adalah NaOH dan KOH.
3. Perbandingan mol antara zirkon dan basa saat proses alkali fusion adalah 1:8.
4. Suhu yang digunakan saat alkali fusion adalah 500°C, 600°C dan 700°C dengan waktu penahanan selama 15 menit.
5. Sifat-sifat yang dikaji adalah estimasi ukuran kristal, komposisi fasa dan morfologi partikel serbuk zirkonia hasil sintesis.

## **1.5 Manfaat Penelitian**

Manfaat dari penelitian ini adalah:

1. Memberikan informasi tentang pemanfaatan dan peningkatan nilai tambah bahan alam berupa pasir zirkon yang dapat disintesis menjadi zirkonia yang mempunyai nilai ekonomis yang tinggi.
2. Menghasilkan paper ilmiah yang memberikan informasi tentang cara sintesis zirkonia dari pasir zirkon dengan kemurnian tinggi serta informasi





ukuran kristal, komposisi fasa dan mikrostruktur partikel zirkonia yang dihasilkan.

3. Memberikan informasi mengenai efektifitas penggunaan KOH dan NaOH sebagai basa pada proses alkali fusion dalam sintesis zirkonia dari pasir zirkon alam.



## BAB 2

### TINJAUAN PUSTAKA

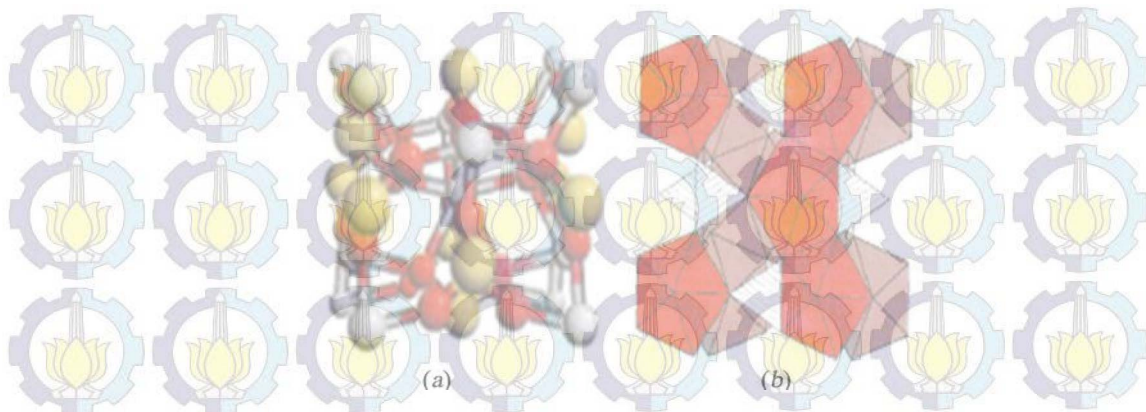
#### 2.1 Pasir Zirkon

Zirkon atau zirkonium silikat ( $\text{ZrSiO}_4$ ) telah dikenal sebagai batu permata dari zaman kuno. Nama zirkonium, berasal dari bahasa Arab, Zargon (emas berwarna) yang pada gilirannya berasal dari dua kata bahasa Persia, Zar (Emas) dan Gun (Warna) (Piconi dan Maccauro, 1990). Pasir zirkon merupakan mineral zirkonium yang paling berlimpah di alam. Zirkon merupakan kombinasi alami zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ ) dan silika ( $\text{SiO}_2$ ), yang terjadi sebagai mineral aksesori pada batuan beku yang kaya akan silika seperti granit, pegmatit dan nepheline syenite. Karena memiliki nilai gravitasi spesifik yang tinggi (4,6-4,8), pasir zirkon seringkali merupakan hasil ikutan dari pemrosesan pasir mineral berat (yang terutama ditemukan di sungai dan pantai) yang mengandung rutil, ilmenit, monasit, leucoxene, garnet, kyanite, epidot, amphiboles, biotit, apatit, magnetit, dan sebagainya (Biswas *et al.*, 2010). Pasir zirkon juga diperoleh dalam pemrosesan mineral tanah jarang (*rare earth*) (Skidemore, 2005).

Pasir zirkon murni memiliki massa jenis  $4,68 \text{ g/cm}^3$  dengan warna bervariasi seperti kekuningan, merah muda, kemerahan, kecokelatan, tidak berwarna, dan kadang-kadang berwarna hijau, biru atau hitam (Elsner, 2013). Zirkon bersifat nonkonduktor dan nonmagnetik, sehingga dapat dengan mudah dipisahkan dari mineral berat lainnya dengan memanfaatkan perbedaan berat jenis, perbedaan sifat magnetik dan perbedaan sifat konduktif. Zirkon memiliki melting point sekitar  $2.550^\circ\text{C}$  (Poernomo, 2012).

Zirkon mempunyai struktur tetragonal, dimana atom-atom zirkonium dan silikon dihubungkan oleh atom-atom oksigen, seperti pada Gambar 2.1. Meskipun zirkon memiliki rumus kimia  $\text{ZrSiO}_4$  atau  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ , pemeriksaan secara X-ray tidak memperlihatkan perbedaan yang signifikan antara atom-atom oksigen dalam struktur. Dapat disimpulkan bahwa tidak ada kelompok yang terpisah dari atom oksigen dan karena itu struktur  $\text{ZrSiO}_4$  memenuhi syarat. Namun, ada formasi yang luar biasa dari anion-anion tetrahedron kompleks,  $\text{Si}(\text{O})_4$ , di sekitar kation-kation

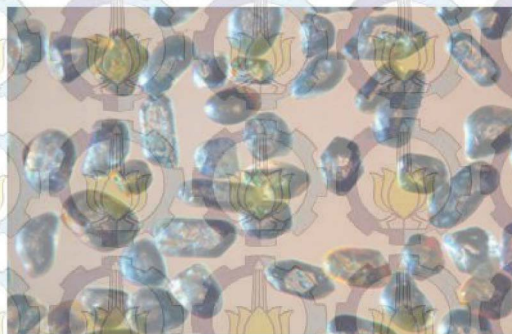




Gambar 2.1 (a) Model Atomik Struktur Kristal Zirkon, (b) Desain Geometri Kristal Zirkon. Merah adalah Struktur Bisdisphenoid  $\text{ZrO}_8$  dan Cokelat adalah Tetrahedron  $\text{SiO}_4$  (Manhique, 2003).

zirkonium. Penjelasan lain yang bisa membenarkan formulasi kedua,  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ , adalah kenyataan bahwa pada suhu tinggi senyawa dipisahkan menjadi dua bagian,  $\text{ZrO}_2$  dan  $\text{SiO}_2$  (Manhique, 2003).

Zirkon seringkali mengkristal dalam bentuk prisma tetragonal dengan sisi piramidal yang runcing dan tajam. Namun, dalam kondisi tertentu, zirkon dapat mengkristal dalam bentuk bulat elipsoidal (Pirkle dan Podmeyer, 1993). Beberapa peneliti meyakini bahwa bentuk bulat tersebut merupakan hasil kristalisasi sesungguhnya dari partikel zirkon akibat pendinginan magma, bukan merupakan perubahan akibat dari aus. Zirkon adalah mineral yang sangat tahan terhadap pengaruh kimia dan mekanik, sehingga bentuk kristal dan ukuran butirnya tidak mudah berubah dari bentuk semulanya. Bentuk fisik dari butir zirkon ditunjukkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2. Butir Zirkon (Pirkle dan Podmeyer, 1993).



Karena zirkon adalah salah satu mineral yang pertama kali mengkristal dari lelehan batuan beku, butir-butir zirkon sering terbungkus sebagai inklusi di dalam butiran mineral lainnya seperti feldspar atau kuarsa. Zirkon dibebaskan dari mineral-mineral pembungkus tersebut melalui mekanisme pelapukan. Batuan mineral yang di dalamnya mengandung zirkon yang berada di permukaan bumi lama-kelamaan akan mengalami pelapukan. Batuan yang rusak menjadi potongan kecil dan diangkut oleh berbagai agen geologi, seperti aliran air dan angin. Partikel-partikel ini akan terus terurai sehingga terbentuklah butir zirkon yang dibebaskan dari butir feldspar atau kuarsa (Pirkle dan Podmeyer, 1993).

Keberadaan deposit zirkon di Indonesia terdapat di daerah kepulauan Riau, Bangka-Belitung, dan pulau Kalimantan. Keberadaan zirkon di Indonesia telah dikenal sejak lama di perairan Bangka Belitung sebagai endapan alluvial bersama pasir timah dan mineral ikutan lainnya. Selain itu, zirkon juga terdapat di sepanjang aliran sungai pedalaman Kalimantan mengikuti penyebaran endapan alluvial emas dan rawa-rawa. Endapan-endapan yang mengandung zirkon di Pulau Kalimantan teridentifikasi dari hasil pendulangan aluvium untuk mendapatkan emas dan intan, yang hingga saat ini masih terbatas di daerah-daerah tertentu dalam wilayah Kalimantan Barat dan Kalimantan Tengah (Poernomo, 2012).

Zirkon pada dasarnya adalah sumber utama dan termurah dari zirkonia dan sangat stabil, secara kimia maupun termal. Untuk mengekstrak zirkonia dari zirkon diperlukan kondisi kimia dan termal yang agresif, atau suhu yang sangat tinggi untuk memutus ikatan antara dua oksida ( $ZrO_2$  dan  $SiO_2$ ) (Manhique, 2003).

## **2.2 Zirkonia ( $ZrO_2$ )**

Zirkonia atau zirkonium oksida ( $ZrO_2$ ) adalah oksida paling stabil dari zirkonium yang merupakan bahan refraktori yang sangat baik. Zirkonia murni memiliki bentuk serbuk putih dengan titik lebur  $2.710 \pm 35^\circ C$  (Manhique, 2003). Zirkonia bersifat keras, kuat dan inert secara kimia, dengan titik lebur yang tinggi, koefisien gesek yang rendah serta panas jenis yang rendah. Zirkonia bersifat isolator termal yang sangat baik dan bersifat biokompatibel. Sifat-sifat intrinsik tersebut membuat zirkonia digunakan pada berbagai bidang ilmiah dan teknologi.



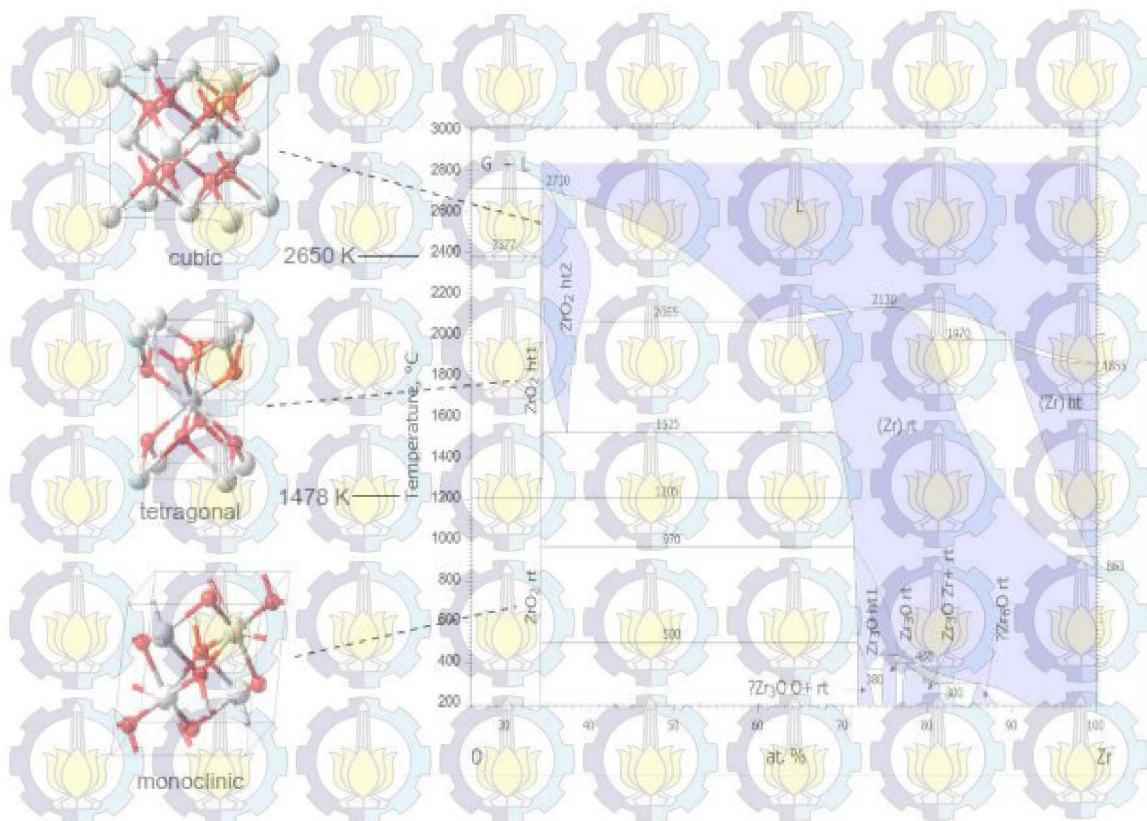
Penggunaan zirkonia dalam berbagai bidang teknologi untuk aplikasi industri saat ini semakin berkembang pesat. Hal tersebut jelas berkaitan dengan sifat mekanik, termal, listrik, kimia dan optik yang sangat baik dari zirkonia (Yamagata *et al.*, 2008). Zirkonia adalah material keramik yang dijuluki “material masa depan” karena dapat diperoleh dari pasir. Pasir terkandung sekitar 25% dari kerak Bumi, dibandingkan dengan semua logam yang hanya sekitar 1% dari kerak Bumi (Affatato *et al.* 2001).

Zirkonia atau zirkonium oksida ( $ZrO_2$ ) adalah salah satu bahan keramik yang memiliki beberapa keunggulan dibandingkan dengan beberapa jenis keramik lainnya, diantara keunggulannya tersebut antara lain adalah mempunyai ketangguhan dan kekuatan yang relatif tinggi. Dibalik keunggulannya tersebut, zirkonia juga mempunyai beberapa kelemahan yang antara lain adalah dimana bentuk kristalnya sangat tidak stabil, dalam arti kata bahwa zirkonia di alam hampir tidak pernah dijumpai dalam bentuk senyawa tunggal ( $ZrO_2$ ), tetapi selalu bercampur dengan senyawa lain (Priyono dan Febrianto, 2012). Pada umumnya di alam seringkali dijumpai dalam bentuk senyawa zirkonium silikat ( $ZrSiO_4$ ) yang biasa disebut sebagai zirkon, sehingga harus dimurnikan atau distabilkan terlebih dahulu untuk memperoleh zirkonia.

Zirkonia mempunyai struktur flourite kubik, walaupun begitu pada kenyataannya terdapat tiga bentuk kristal yang berbeda (polimorf) dari zirkonia yaitu fasa kubik, tetragonal, dan monoklinik. Ketiga bentuk kristal tersebut dibedakan oleh kesimetrian kristal yang ditentukan oleh jarak antar atom, bukan oleh nomor koordinasi ion (Chiang *et al.*, 1997). Pada suhu rendah, fasa zirkonia yang paling stabil adalah bentuk monoklinik, yang terjadi secara natural sebagai mineral baddeleyite. Pada suhu di atas  $1.205\text{ }^{\circ}\text{C}$  sampai  $2.377^{\circ}\text{C}$  dan tekanan ambien, fasa zirkonia tetragonal secara termodinamika menjadi stabil. Pada suhu di atas  $2.377^{\circ}\text{C}$  sampai  $2.710^{\circ}\text{C}$ , fasa zirkonia berubah menjadi kubik dengan struktur *flourite* dan mencair pada suhu di atas  $2710^{\circ}\text{C}$ . Diagram fasa O-Zr dan tiga struktur kristal dari zirkonia ditunjukkan pada Gambar 2.3.

Nilai parameter struktur untuk setiap fasa zirkonia diperlihatkan pada Tabel 2.1. Saat ini telah ditemukan fasa zirkonia orthorombik yang terbentuk pada tekanan tinggi allotropik, dimana fasa ini bersifat metastabil pada tekanan atmosfer





Gambar 2.3 Diagram Fasa O-Zr dan Struktur Zirkonia Fasa Monoklinik pada Suhu Ruang (rt), Fasa Tetragonal pada Suhu Tinggi (ht1) dan Fasa Kubik pada Suhu Tinggi (ht2). Transisi Fasa yang Telah Diamati Terjadi pada Suhu 1205°C dan 2377°C (Material Design, 2009).

Tabel 2.1 Parameter Struktur Unit Sel untuk *c*-, *t*-, dan *m*-ZrO<sub>2</sub>

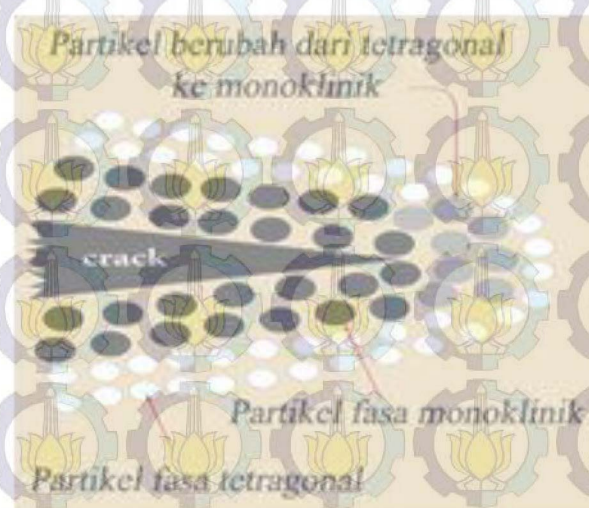
Fasa	Parameter	Nilai Parameter
<i>c</i> -ZrO <sub>2</sub> ( <i>Fm3m</i> )	<i>a</i> (Å)	5,145
	<i>a</i> (Å)	3,642
<i>t</i> -ZrO <sub>2</sub> ( <i>P4<sub>2</sub>/nmc</i> )	<i>c</i> (Å)	5,295
	O (0, 0,5, <i>z</i> )	0,196
<i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> ( <i>P2<sub>1</sub>/c</i> )	<i>a</i> (Å)	5,211
	<i>b</i> (Å)	5,286
	<i>c</i> (Å)	5,388
	$\beta$ (°)	99,590
<i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> ( <i>P2<sub>1</sub>/c</i> )	Zr1 ( <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i> )	(0,277, 0,043, 0,210)
	O1 ( <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i> )	(0,070, 0,336, 0,343)
	O2 ( <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i> )	(0,450, 0,758, 0,478)

Sumber: Wang *et al.*, 2004



dan akan kembali ke fasa monoklinik (Srinivasan *et al.* 1991). Fasa kubik dan tetragonal dalam zirkonia butir kasar bersifat tidak stabil pada suhu ruangan, sungguh disayangkan karena fasa ini lebih berguna dibandingkan fasa monoklinik. Sehingga banyak kation divalent dan trivalent (seperti  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , dan ion-ion tanah jarang termasuk  $Y^{3+}$  dan  $Sc^{3+}$ ) didoping ke dalam zirkonia untuk menstabilkan fasa kubik dan tetragonal pada suhu ruang (Xu *et al.* 2004).

Ketangguhan retak zirkonia lebih baik karena pada proses sintering zirkonia terjadi perubahan transformasi kristal dari fasa monoklinik ke tetragonal (metastabil) dan akan berubah ke phase monoklinik (stabil) kembali bila ada tegangan sehingga menyebabkan adanya mekanisme penguatan (*toughening mechanism*) (Hartono, 2012). Transformasi struktur zirkonia tetragonal ke monoklinik tidak hanya melibatkan perubahan simetri kristal tetapi juga ekspansi volum sekitar 4,7% (Chiang *et al.*, 1997). Transformasi fasa zirkonia tetragonal ke monoklinik dapat meningkatkan ketangguhan matriks keramik tiga sampai empat kali lipat. Efek ketangguhan ini berhubungan dengan interaksi dari medan tegangan pada ujung retakan yang merambat dengan partikel zirkonia tetragonal metastabil. Mekanisme penguatan dikaitkan dengan disipasi energi dari retakan yang merambat oleh nukleasi transformasi fasa tetragonal ke monoklinik di daerah tegangan di ujung retakan, diikuti oleh terbentuknya tegangan tekan pada ujung retakan yang akan menjadi penghalang energi retakan. Seperti diperlihatkan pada



Gambar 2.4 Mekanisme Penguatan oleh Transformasi Fasa Tetragonal-Monoklinik Zirkonia (Helvey, 2008).



Gambar 2.4, tegangan tekan tersebut dihasilkan dari ekspansi volume dari partikel zirkonia yang bertransformasi yang terletak di zona transformasi retakan (Kriven, 1995).

Zirkonia merupakan oksida amfoter dimana bisa bertindak sebagai basa dengan asam kuat dan bertindak sebagai asam dengan basa kuat. Pada kedua kasus tersebut, zirkonia berbentuk garam yang relatif stabil. Pada umumnya, garam dengan asam kuat dan asam fluorida akan larut dalam air. Larutan cairan garam zirkonium dalam air dapat diperoleh dari hidrolisis, membentuk garam hidroksi atau oksida (Manhique, 2003). Hal ini dapat dilihat dari reaksi zirkonium klorida berikut:



Zirkonia larut dalam lelehan basa, seperti natrium dan kalium, membentuk alkali metazirkonat. Zirkonia tidak dapat direduksi oleh logam alkali dibawah kondisi normal, akan tetapi dapat direduksi pada suhu yang tinggi dimana logam akan menjadi volatil (Manhique, 2003).

### 2.3 Mekanisme Stabilisasi Fasa Metastabil Zirkonia Tetragonal pada Suhu Ruang

Zirkonia monoklinik, merupakan fasa zirkonia yang stabil pada suhu rendah, nomor koordinasi dari kation  $\text{Zr}^{4+}$  adalah 7, sedangkan pada tetragonal dan kubik adalah 8. Kekuatan kovalen alami dari ikatan Zr-O lebih cenderung membentuk sebuah nomor koordinasi lipat 7, dan sebagai hasilnya,  $\text{ZrO}_2$  - monoklinik stabil secara termodinamika pada suhu rendah (terutama pada suhu ruang) (Shukla dan Seal, 2005). Vakansi ion oksigen pada kisi  $\text{ZrO}_2$  dapat dihasilkan pada temperatur tinggi dibawah tekanan parsial oksigen yang rendah. Vakansi ion oksigen yang terjadi pada suhu tinggi, menyebabkan stabilisasi struktur tetragonal (yang memerlukan konsentrasi vakansi ion oksigen yang sedikit) dan kubik (yang memerlukan konsentrasi vakansi ion yang banyak) pada suhu tinggi. Pada zirkonia mikrokristal ( $>1 \mu\text{m}$ ), mekanisme stabilisasi fasa tetragonal dan kubik dilakukan dengan cara memberikan doping logam di, tri dan tetravalent



oksida seperti kalsium, magnesium, yttrium, lanthanum, ytterbium dan cerium (Bechepeche *et al.*, 1999).

Fasa zirkonia tetragonal tidak bisa dipertahankan melalui *quenching*, namun fasa zirkonia tetragonal dapat dihasilkan pada suhu ruang melalui kalsinasi hidroksida zirkonium amorf. Hidroksida zirkonium amorf atau zirkonium hidrat adalah material prekursor untuk menghasilkan zirkonia. Sifat zirkonia yang dihasilkan bergantung pada kondisi sintesis yang digunakan untuk menghasilkan zirkonia hidrat amorf. Endapan zirkonia hidrat diperoleh dari larutan garam zirkonium melalui penambahan basa atau melalui hidrolisis zirkonium hidroksida melalui penambahan air. Urutan fasa yang muncul dari hasil pengamatan pada kalsinasi zirkonium hidrat hasil sintesis dengan metode presipitasi adalah sebagai berikut (Alper, 2013):

amorf  $\rightarrow$  tetragonal + monoklinik  $\rightarrow$  monoklinik

Alasan stabilnya fasa tetragonal pada suhu ruang masih menjadi perdebatan. Namun tiga teori berikut mencoba untuk menjelaskan terbentuknya fasa metastabil zirkonia tetragonal pada suhu ruang. Pertama, fasa zirkonia tetragonal stabil pada suhu ruang disebabkan oleh anion impuritas yang ada pada kisi kristal zirkonia yang bertindak sebagai penstabil. Teori kedua, diusulkan oleh Garvie (1965) dan didukung oleh Bailey dkk. (1972), stabilisasi fasa zirkonia tetragonal disebabkan karena energi permukaan dari fasa tetragonal yang lebih rendah dibandingkan monoklinik. Pada teori ketiga, diusulkan oleh Livage dkk. (1968), pembentukan fasa zirkonia tetragonal metastabil disebabkan oleh kemiripan struktur antara fasa zirkonia tetragonal dan prekursor zirkonium hidroksida amorf (Isfahani, 2012).

Kehadiran anion impuritas seperti  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , dan  $\text{PO}_4^{3-}$ , di dalam atau permukaan kisi  $\text{ZrO}_2$  dikatakan dapat menyebabkan stabilisasi fasa zirkonia tetragonal pada suhu ruang (Shukla dan Seal, 2005). Seperti penelitian yang dilakukan oleh Cypres dkk. (1963), yang melakukan sintesis zirkonia tetragonal nanokristal melalui pemanasan  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  dan menemukan adanya ikatan gugus  $-\text{OH}$  (0,75% berat) di dalam kisi zirkonia tetragonal. Kalsinasi pada temperatur yang lebih tinggi ( $900^\circ\text{C}$ ) akan menghilangkan ikatan gugus  $-\text{OH}$  dan perubahan fasa tetragonal ke monoklinik akan terjadi secara bertahap. Disimpulkan bahwa stabilisasi zirkonia tetragonal pada suhu ruang disebabkan oleh ikatan gugus

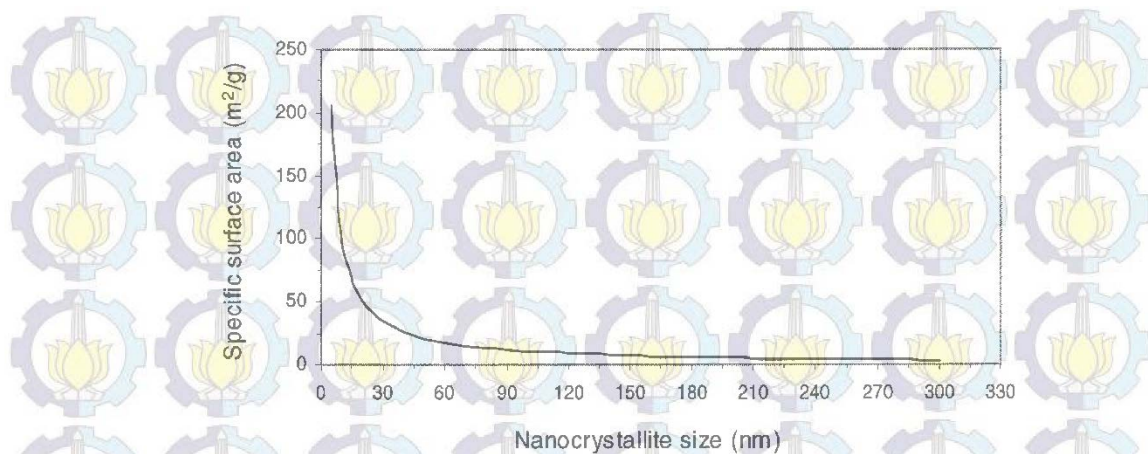


-OH dalam kisi zirkonia. Namun, Mitsuhashi dkk. (1974) tidak menemukan adanya ikatan gugus -OH di dalam kisi nanokristal zirkonia tetragonal, sehingga peranan gugus -OH dalam stabilisasi zirkonia tetragonal pada suhu ruang masih diperdebatkan. Penelitian lainnya yang dilakukan oleh Wu dan Yu (1990), yang melakukan sintesis zirkonia nanokristal menggunakan metode presipitasi dengan kehadiran  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan penambahan ion  $\text{SO}_4^{2-}$  ke dalam struktur  $\text{ZrO}_2$ . Ditemukan bahwa semakin besar jumlah  $\text{SO}_4^{2-}$  dalam struktur zirkonia, secara drastis akan meningkatkan kemampuan untuk mempertahankan fasa tetragonal pada temperatur kalsinasi yang lebih tinggi. Penyerapan anion  $\text{SO}_4^{2-}$  menghalangi transformasi fasa zirkonia tetragonal ke monoklinik dengan menutupi permukaan situs vakansi oksigen selama pemanasan, dan akan menghalangi masuknya ion oksigen kembali selama pendinginan yang menyebabkan perubahan fasa ke monoklinik (Štefanić dan Musić, 2002). Selain itu, ion  $\text{SO}_4^{2-}$  yang terserap akan menghindari lepasnya gugus -OH dari struktur zirkonia amorf selama proses pemanasan, sehingga akan meningkatkan suhu kristalisasi.

Pada teori yang kedua disebutkan bahwa stabilisasi fasa zirkonia tetragonal disebabkan karena energi permukaan dari fasa tetragonal yang lebih rendah dibandingkan monoklinik. Garvie (1965) pertama kali mendemonstrasikan peranan ukuran nanokristal zirkonia dalam stabilisasi fasa tetragonal pada suhu ruang tanpa doping impuritas. Ditemukan bahwa kalsinasi serbuk hasil presipitasi zirkonium hidroksida pada suhu rendah menghasilkan 100% fasa tetragonal pada suhu ruang. Pada suhu yang lebih tinggi, terjadi transformasi fasa tetragonal-monoklinik, kenaikan suhu lebih lanjut akan menghasilkan 100% fasa monoklinik. Analisis ukuran kristal melalui XRD, ditemukan bahwa fasa zirkonia tetragonal stabil jika ukuran kristal maksimal 30 nm.

Untuk mendukung pernyataan bahwa zirkonia tetragonal stabil dengan ukuran kristal di bawah 30 nm, Garvie menjelaskan bahwa luas permukaan spesifik serbuk zirkonia nanokristal meningkat secara drastis pada ukuran kristal di bawah 30 nm. Perubahan luas permukaan spesifik ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) secara teori sebagai fungsi dari ukuran nanokristal  $D$  (nm) diperlihatkan pada Gambar 2.5. Zirkonia nanokristal di bawah 30 nm memiliki kelebihan energi relatif terhadap kristal tunggal yang besar, hal ini berkaitan dengan energi permukaan. Kelebihan energi akan meningkat





Gambar 2.5 Perubahan Luas Permukaan Spesifik Secara Teori sebagai Fungsi dari Ukuran Nanokristal (Shukla dan Seal, 2005)

seiring berkurangnya ukuran kristal. Stabilisasi fasa tetragonal dengan ukuran kristal di bawah 30 nm pada suhu ruang disebabkan oleh peningkatan luas permukaan spesifik dan kelebihan energi di bawah ukuran kritis (30 nm). Ketika serbuk zirkonia dipanaskan, pertumbuhan kristal terjadi, sehingga luas permukaan spesifik dan kelebihan energi berkurang. Secara bertahap, transformasi fasa ke struktur monoklinik terjadi.

Pada temperatur perubahan fasa, energi bebas volume fasa monoklinik dan tetragonal harus sama, yaitu

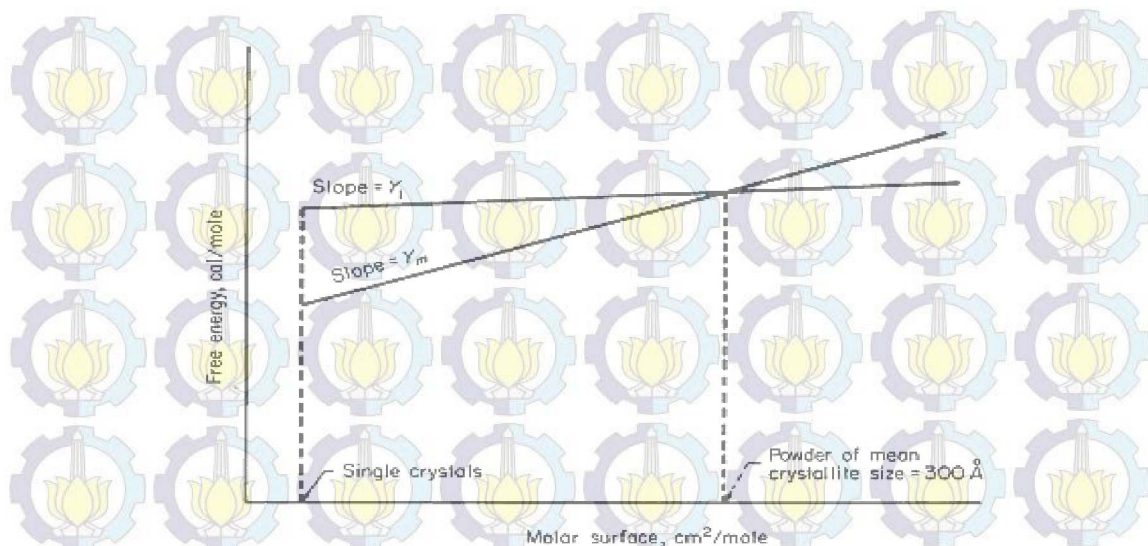
$$G_t + \gamma_t A_t = G_m + \gamma_m A_m \quad (2.3)$$

$$\Delta G_{m \rightarrow t} = G_t - G_m = \gamma_m A_m - \gamma_t A_t \quad (2.4)$$

dimana  $G$  adalah energi bebas volume zirkonia,  $\gamma$  energi bebas permukaan dan  $A$  adalah luas permukaan spesifik (Shukla dan Seal, 2005). Diagram energi bebas secara skematis ditunjukkan pada Gambar 2.6. Namun menurut Mitsunashi (1974), sangat sering terjadi bahwa diameter partikel tetragonal  $> 100$  nm dan diameter partikel monoklinik stabil  $< 10$  nm pada suhu ruang, mengindikasikan bahwa stabilitas fasa metastabil tidak dapat cukup menjelaskan melalui teori energi permukaan.

Pada teori ketiga disebutkan bahwa pembentukan fasa zirkonia tetragonal metastabil pada suhu ruang disebabkan oleh kemiripan struktur antara fasa zirkonia tetragonal dan prekursor zirkonium hidroksida amorf. Serbuk zirkonia nanokristal yang disintesis melalui teknik kimia basah, selalu menunjukkan struktur amorf





Gambar 2.6 Diagram Energi Bebas Skematis dari Zirkonia Monoklinik dan Tetragonal (Garvie, 1965)

ketika dikeringkan. Fasa tetragonal akan muncul dari zirkonia amorf tersebut ketika dipanaskan pada temperatur rendah. Hal ini berkaitan dengan kemiripan struktur antara fasa zirkonia tetragonal dengan prekursor zirkonium hidroksida amorf.

Livage dkk. (1968) menentukan bahwa jarak interatomik Zr-Zr pada zirkonium hidroksida amorf kering sama dengan jarak interatomik Zr-Zr pada bidang (111) zirkonia tetragonal. Sehingga disimpulkan bahwa jarak interatomik dari prekursor zirkonium hidroksida amorf mengakibatkan kristalisasi dari fasa tetragonal yang akan terjadi pertama kali setelah struktur amorf. Keramidas dan White (1974) menyimpulkan bahwa zirkonium hidroksida amorf tersusun atas nanokristal-nanokristal tetragonal kecil (1,5–3,0 nm), yang bertindak sebagai nukleus untuk kristalisasi topotatik dari fasa tetragonal selama perlakuan panas.

Terjadinya fasa metastabil telah dijelaskan oleh Ostwald dalam penelitiannya mengenai kristalisasi dari larutan. Berdasarkan pada penelitian eksperimen, Ostwald membuat postulat *Step Rule*, yaitu jika sebuah reaksi menghasilkan beberapa polimorf, secara termodinamika fasa yang paling tidak stabil muncul pertama, yang disebabkan karena kecepatan kristalisasinya (Kurapova dan Konakov, 2013). Semakin tinggi energi Gibbs pembentukan suatu fasa, semakin cepat kristalisasi dari fasa tersebut terjadi, dan semakin besar kemungkinan proses tersebut. Dari ketiga teori yang dijelaskan di atas, masih ada teori lain yang mencoba menjelaskan tentang stabilisasi fasa zirkonia tetragonal



pada suhu ruang, seperti pengaruh dari regangan kisi, cacat kisi (vakansi oksigen), dan lain sebagainya (Štefanić *et al.*, 2000).

#### **2.4 Alkali Fusion dalam Sintesis Zirkonia dari Zirkon**

Zirkon adalah salah satu senyawa yang paling stabil ( $\Delta G^\circ_{1400K} = 1489,1$  kJ/mol) (Abdelkader *et al.*, 2008). Dekomposisi zirkon tidak mudah untuk dilakukan karena sifatnya yang stabil baik secara kimia maupun fisika. Pada tekanan atmosfer, zirkon akan terdekomposisi menjadi  $ZrO_2$  dan  $SiO_2$  hanya pada suhu di atas  $1690^\circ C$ , sehingga perlu senyawa katalis untuk menurunkan suhu dekomposisi tersebut. Salah satu metode yang dilakukan untuk menurunkan suhu dekomposisi zirkon adalah alkali fusion. Alkali fusion dilakukan dengan mereaksikan zirkon dan basa dengan perbandingan mol tertentu pada suhu tinggi.

Alkali fusion sangat umum digunakan dalam sintesis zirkonia dari pasir zirkon. Jenis basa yang digunakan pada proses ini dapat berbeda-beda, seperti natrium hidroksida, natrium karbonat dan kalsium karbonat. Alkali fusion terhadap konsentrat zirkon memberikan fleksibilitas yang baik, sederhana dan membutuhkan biaya modal dan operasi yang murah karena tidak memerlukan peralatan dan bahan reaksi yang mahal (Dutra *et al.*, 2012).

Pada dasarnya proses alkali fusion terhadap pasir zirkon adalah untuk melepaskan ikatan komponen  $SiO_2$  dalam mineral zirkon. Komponen  $SiO_2$  dalam mineral zirkon membentuk ikatan kimia yang kuat sehingga tidak dapat dipisahkan secara fisik maupun dilarutkan dengan menggunakan pelarut yang umum (Sulistiyono dan Sajuti, 1996). Proses alkali fusion merupakan cara paling efektif dalam ekstraksi komponen bernilai dari mineral yang berikatan dengan silikat. Selama proses alkali fusion, ikatan kuat antara zirkonium dan silikon dipecah oleh lelehan basa. Sehingga dapat dihasilkan zirkonium dengan kemurnian tinggi melalui proses pemisahan selanjutnya, seperti pelindian dengan air dan asam.

Zirkon dapat dengan mudah diuraikan dengan alkali fusion pada titik leleh, menjadi orthosilikat dan ortozirkonat atau logam zirkonium silikat (Manhique, 2003). Dengan menggunakan bantuan basa dan proses pada suhu alkali fusion yang tinggi, maka ikatan  $SiO_2$  dapat lepas dari mineral zirkon kemudian berikatan dengan basa. Dengan terlepasnya ikatan tersebut maka diperoleh suatu senyawa

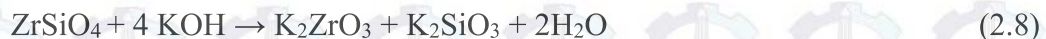


yang akan lebih mudah untuk dilarutkan. Selama alkali fusion, zirkon dipanaskan bersama NaOH pada suhu 750°C, sesuai dengan reaksi berikut (Liu *et al.*, 2014):

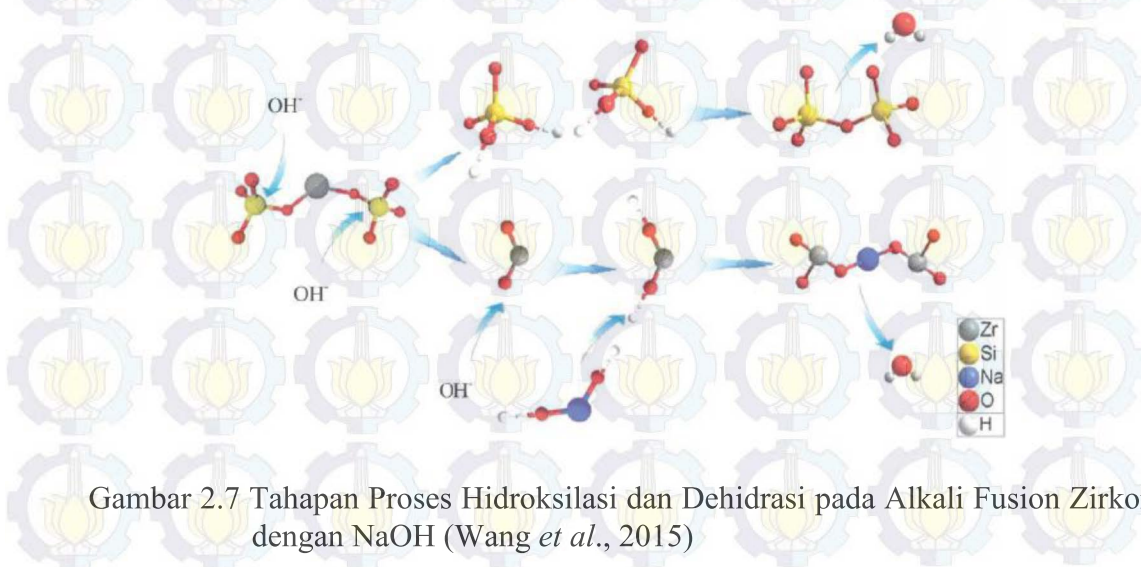


Hidroksilasi dan dehidrasi memainkan peranan penting dalam transformasi struktur dari silikat. Dari penelitian Wang dkk. (2015), dikemukakan bahwa ion  $\text{OH}^-$  pada leburan NaOH memutuskan dua ikatan Si-O dari  $\text{SiO}_4$  tetrahedral pada kisi  $\text{ZrSiO}_4$ , dan atom Si kemudian membentuk ikatan kimia dengan hidroksil dalam proses hidroksilasi, sedangkan Zr terlepas dari silikat dalam bentuk oksida. Tahapan proses hidroksilasi dan dehidrasi pada Alkali Fusion Zirkon dengan NaOH ditunjukkan pada Gambar 2.7. Oksida dari Zr kemudian berikatan dengan  $\text{OH}^-$  dan bereaksi dengan NaOH, membentuk senyawa natrium zirkonat pada proses dehidrasi. Begitu juga pada silikat, melepaskan ikatan  $-\text{OH}$  pada proses dehidrasi dan berikatan dengan Na membentuk senyawa natrium silikat.

Jika KOH yang digunakan sebagai basa pada alkali fusion zirkon, maka salah satu reaksi yang mungkin terjadi adalah (Abdelkader *et al.*, 2008):

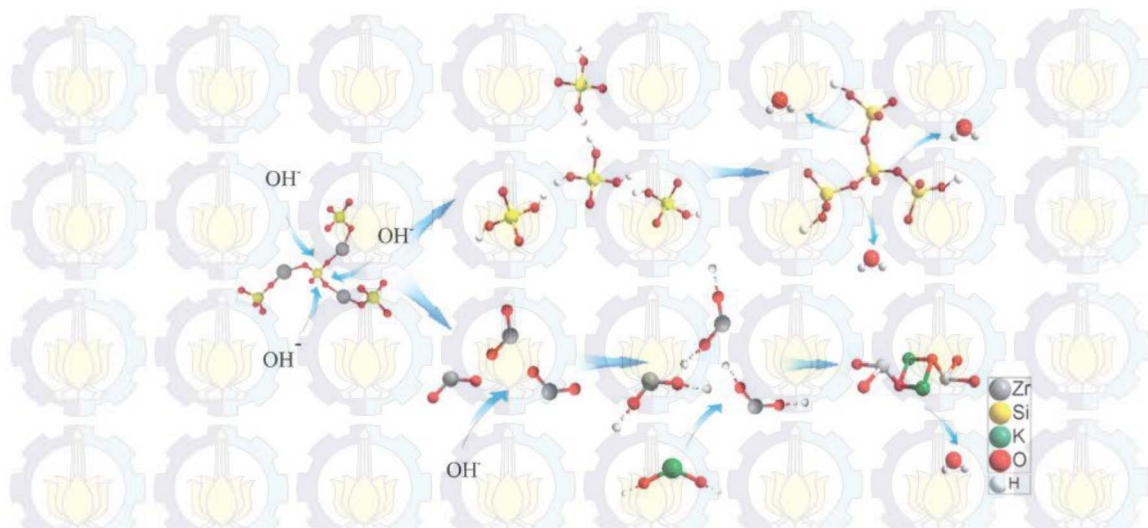


Tahapan proses hidroksilasi dan dehidrasi pada Alkali Fusion Zirkon dengan KOH ditunjukkan pada Gambar 2.8. Pada proses ini, Wang dkk. (2015) mengemukakan bahwa leburan KOH memutuskan ikatan Si-O pada kisi  $\text{ZrSiO}_4$  dan membentuk



Gambar 2.7 Tahapan Proses Hidroksilasi dan Dehidrasi pada Alkali Fusion Zirkon dengan NaOH (Wang *et al.*, 2015)



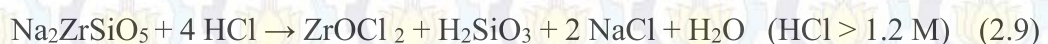


Gambar 2.8 Tahapan Proses Hidroksilasi dan Dehidrasi pada Alkali Fusion Zirkon dengan KOH (Wang *et al.*, 2015)

ikatan Si-O-Si melalui proses hidroksilasi dan dehidrasi, tetapi kuatnya basa akan meningkatkan kerusakan yang lebih luas pada  $\text{SiO}_4$  tetrahedral, yang akan menghasilkan produk tengah yang berbeda. Leburan KOH memutuskan tiga ikatan dari  $\text{SiO}_4$  tetrahedral, dan atom Si membentuk ikatan dengan  $\text{OH}^-$  dalam tiga arah, kemudian silanol berubah menjadi *phyllosilicate* melalui kondensasi dehidrasi dari Si-OH pada temperatur tinggi.

## 2.5 Kopresipitasi Sintesis Zirkonia dari Zirkon

Sebelum dilakukan proses kopresipitasi dalam sintesis zirkonia, sampel hasil alkali fusion dilindi dengan air dan kemudian dilindi dengan HCl untuk menghasilkan larutan  $\text{ZrOCl}_2$ . Larutan  $\text{ZrOCl}_2$  kemudian dicampur dengan larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$  untuk proses kopresipitasi. Pelindian dengan air akan memisahkan natrium zirkonat ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ), natrium metasilikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), dan natrium orthosilikat ( $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ) yang terbentuk selama proses alkali fusion.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  dan NaOH berlebih larut dalam air, sedangkan  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  akan mengendap. Pada  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ , zirkonium dan silikon dapat dipisahkan melalui pelindian HCl dengan reaksi sebagai berikut (Liu *et al.*, 2014):



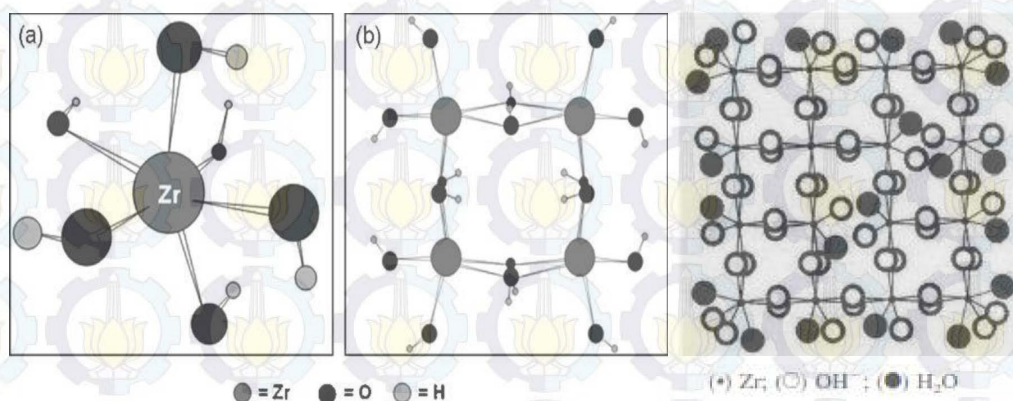
Metode kopresipitasi adalah salah satu metode sintesis senyawa anorganik yang didasarkan pada pengendapan lebih dari satu substansi secara bersama-sama ketika melewati titik jenuhnya. Kopresipitasi merupakan proses kimia yang



memainkan peran penting dalam mempersiapkan produk akhir dengan meminimalkan masalah yang terkait dengan difusi dan pengotor (Caffarena *et al.*, 2006). Metode kopresipitasi sering dipilih dalam sintesis kimia karena termasuk metode yang relatif murah dan mudah dalam hal produksi dibandingkan dengan metode lainnya karena hanya memerlukan suhu yang rendah dan ukuran partikel produk dapat dikontrol.

Dengan metode kopresipitasi, akan dihasilkan senyawa zirkonium hidroksida. Struktur molekul kompleks hasil presipitasi mengandung jumlah air yang bervariasi baik dalam bentuk zirkonia hidroksida  $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  atau zirkonia hidrat  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Huang *et al.*, 2001). Ini menunjukkan bahwa Zr mempunyai bilangan koordinasi yang lebih tinggi jika dalam keadaan hidrat dibandingkan dalam keadaan oksida tanpa hidrat. Berdasarkan pada penelitian yang telah dilakukan oleh Chen dkk. (2004), pada rentang pH 7-10,5, *cluster* monomer yang paling utama adalah  $[\text{Zr}(\text{OH})_6]^{2-}$ . *Cluster* monomer  $[\text{Zr}(\text{OH})_6]^{2-}$  dan struktur skematis dari  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  diperlihatkan pada Gambar 2.9. Pada pH rentang tersebut cenderung akan dihasilkan fasa zirkonia tetragonal dengan penambahan alkali secara lambat. Mekanisme pembentukan ikatan Zr-OH dan fasa zirkonia yang akan dihasilkan bergantung pada gugus hidroksil penghubung, struktur monomer, kecepatan polimerisasi dan pH larutan prekursor.

Larutan untuk proses kopresipitasi yang biasa digunakan dalam sintesis zirkonia adalah larutan alkali atau amonia. Larutan amonia lebih dipilih karena lebih mudah dipisahkan dari gel selama proses filtrasi dan pengeringan (Kurapova

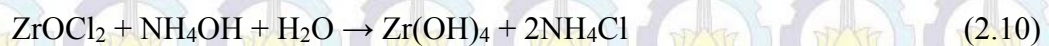


Gambar 2.9 (a) Struktur *Cluster*  $[\text{Zr}(\text{OH})_6]^{2-}$ , (b) Susunan Struktur Polimerisasi Prekursor (Sharkar *et al.*, 2006) dan (c) Struktur Skematis  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  (Huang *et al.*, 2001)



dan Konakov, 2014). Kopresipitasi menghasilkan gel amorf zirkonia hidroksida. Kopresipitasi merupakan metode analitis yang diterapkan untuk ion-ion dalam larutan. Secara sederhana, dalam proses kopresipitasi  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , ion-ion  $\text{Zr}^{4+}$  yang berasal dari larutan  $\text{ZrOCl}_2$  bergabung dengan ion  $\text{OH}^-$  yang berasal dari larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$  dalam konsentrasi yang cukup untuk melebihi kelarutan senyawa yang dihasilkan dan menghasilkan larutan jenuh. Nukleasi dan pertumbuhan kristal terjadi yang kemudian secara bertahap menghasilkan endapan.

Larutan  $\text{ZrOCl}_2$  dilarutkan ke dalam air, dan ditambahkan larutan ammonia sehingga diperoleh endapan zirkonium hidroksida menurut reaksi (Rana *et al.*, 2007):



Endapan berbentuk gel zirkonium hidroksida ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ) dicuci dengan air untuk menghilangkan klorin. Gel dipisahkan dengan penyaringan dan kemudian dikeringkan dan dikalsinasi untuk memperoleh serbuk zirkonia (Cardarelli, 2008):



Dengan metode ini, ukuran butir, bentuk partikel, ukuran aglomerat, dan luas permukaan spesifik dapat dimodifikasi dalam tingkat tertentu dengan mengontrol kondisi pengendapan dan kalsinasi.



## BAB 3

### METODE PENELITIAN

#### 3.1 Alat dan Bahan

##### 3.1.1 Alat

Preparasi awal pasir dilakukan dengan menggunakan magnet batang, *ultrasonic cleaner* dan *planetary ball mill*. Proses alkali fusion dan kalsinasi pada penelitian ini dilakukan di dalam *furnace* listrik Thermolyne BenchTop Muffle 1200. *Hotplate stirrer Ciramec* dan batang pengaduk magnet digunakan dalam proses pengadukan sampel saat pelindian dengan air dan larutan asam. pH larutan ditentukan menggunakan pH meter digital Lutron PH-201 dengan elektroda Lutron PE-03. Peralatan yang digunakan untuk karakterisasi adalah alat *X-Ray Fluorescence* (XRF) untuk mengetahui kadar unsur yang terkandung di dalam sampel, *X-Ray Diffractometer X'Pert PRO* digunakan untuk menghasilkan pola XRD (*X-Ray Diffraction*) sampel, *Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis* (DSC/TGA) untuk mengetahui suhu perubahan fasa dan perubahan massa terhadap suhu, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) untuk identifikasi jenis ikatan kimia dalam sampel, dan *Particle Size Analyzer* (PSA) untuk mengetahui ukuran rata-rata partikel serbuk zirkonia. Perangkat lunak yang digunakan untuk analisis pola XRD yang dihasilkan adalah Match! 2.0.7 dan MAUD 2.33.

##### 3.1.2 Bahan

Bahan dasar untuk sintesis zirkonia yang digunakan dalam penelitian adalah pasir zirkon yang diperoleh dari Kereng Pangi, Kalimantan Tengah. Padatan natrium hidroksida (NaOH) dan padatan kalium hidroksida (KOH) digunakan sebagai katalisator untuk menurunkan suhu dekomposisi zirkon dalam proses alkali fusion. Aquades digunakan untuk proses pelindian sampel hasil alkali fusion. Larutan HCl 37% digunakan untuk proses ekstraksi pasir zirkon dan proses pelindian asam. Larutan NH<sub>4</sub>OH 25% digunakan dalam proses presipitasi senyawa zirkonium hidrat.



## 3.2 Prosedur Kerja

### 3.2.1 Preparasi Pasir Zirkon

Penelitian ini dimulai dengan persiapan sampel pasir zirkon yang berasal dari Desa Kereng Pangi, Kalimantan Tengah, seperti terlihat pada Gambar 3.1. Sampel pasir dikarakterisasi terlebih dahulu dengan menggunakan alat XRF untuk melihat unsur dominan yang ada di dalam sampel sehingga sampel siap untuk di proses lebih lanjut. Zirkon merupakan material yang bersifat nonmagnetik, sifat ini yang digunakan untuk memisahkan zirkon dari impuritas yang bersifat magnetik dengan menggunakan metode separasi magnetik. Sampel pasir zirkon dipisahkan dari partikel magnetik dengan menggunakan magnet permanen. Serbuk pasir zirkon kemudian dicuci dengan air menggunakan *ultrasonic cleaner* selama 30 menit. Pencucian dengan air untuk bertujuan untuk menghilangkan material-material pengotor organik. Setelah dicuci, sampel pasir diuji menggunakan XRF untuk mengetahui penurunan kadar material magnetik setelah diseparasi magnetik.



Gambar 3.1 Pasir Zirkon yang Berasal dari Desa Kereng Pangi, Kalimantan Tengah

Sampel pasir zirkon dihaluskan menggunakan *planetary ball mill* dengan metode *wet milling* menggunakan media alkohol selama 1 jam dengan kecepatan putar 180 rpm. Pasir kemudian dikeringkan menggunakan *hot plate* pada suhu 50°C. Pelarutan pengotor terutama unsur Fe yang masih tersisa dilakukan dengan cara memasukkan sampel pasir dalam larutan HCl 2 M, diaduk selama 30 menit dan direndam selama 24 jam. Perbandingan pasir zirkon dan HCl adalah 1 g : 30 ml. Setelah perendaman selesai, sampel pasir disaring dan kemudian dimasukkan kembali ke dalam larutan HCl 10,15 M dengan perbandingan yang sama seperti



pada perendaman pada HCl 2 M, dan diaduk dengan pemanasan pada suhu 60-70°C selama 3 jam dengan tujuan untuk mengurangi unsur pengotor Ti. Sampel kemudian dicuci dengan menggunakan aquades beberapa kali sampai pH mencapai  $\pm 7$  dan kemudian dikeringkan. Setelah itu, dilakukan pengujian kembali dengan menggunakan XRF untuk mengetahui penurunan kadar unsur-unsur pengotor dalam sampel pasir setelah dilakukan ekstraksi dalam larutan HCl.

### **3.2.2 Sintesis Zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ )**

Sampel pasir zirkon yang telah dipreparasi kemudian dilanjutkan pada tahap utama yaitu alkali fusion. Pada tahap alkali fusion, sampel zirkon dan basa kuat direaksikan dengan perbandingan mol tertentu pada suhu tinggi. Basa yang digunakan dalam tahap ini adalah NaOH dan KOH. Perbandingan mol antara pasir zirkon dan basa untuk masing-masing alkali fusion adalah 1:8. Alkali fusion dilakukan pada variasi suhu masing-masing 500°C, 600°C dan 700°C dengan waktu penahanan selama 15 menit.

Hasil alkali fusion kemudian dihaluskan kembali dengan menggunakan mortar. Hasil alkali fusion yang telah dihaluskan, dilindi dengan menggunakan aquades untuk melarutkan silika yang telah terpisah dan basa yang tidak bereaksi selama proses alkali fusion. Pelindian dengan air dilakukan sebanyak tiga kali dengan menggunakan aquades sebanyak 300 ml untuk setiap 10 gram hasil alkali fusion. Pelindian dilakukan dengan memasukkan hasil alkali fusion dan air ke dalam gelas beker dengan perbandingan yang telah ditentukan, kemudian diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik dengan kecepatan 200 rpm pada suhu ruang selama 1 jam untuk masing-masing tahap pelindian.

Endapan yang diperoleh dari hasil pelindian dengan air kemudian dikeringkan. Endapan yang sudah kering dilindi kembali dengan menggunakan HCl 30 % sebanyak 300 ml untuk setiap 10 gram endapan kering. Alat yang digunakan pada pelindian dengan HCl sama seperti alat yang digunakan pada pelindian air ditambah termometer. Pelindian dengan HCl dilakukan dengan kecepatan pengadukan 200 rpm pada suhu 90-100 °C selama 30 menit sehingga terbentuk larutan berwarna kuning beserta residu berupa gel dari senyawa Si serta pasir zirkon yang tidak bereaksi selama proses alkali fusion. Hasil pelindian kemudian disaring



untuk memisahkan filtrat dan residu. Residu yang diperoleh kemudian dipisahkan antara gel dan pasir zirkon yang tidak bereaksi. Pasir zirkon yang tidak bereaksi ditimbang dan kemudian dihitung persentase dekomposisi zirkon selama alkali fusion dengan menggunakan Persamaan (3.1), dimana  $m$  adalah massa.

$$\text{dekomposisi zirkon (\%)} = \frac{m_{\text{awal zirkon}} - m_{\text{zirkon tidak bereaksi}}}{m_{\text{awal zirkon}}} \times 100 \quad (3.1)$$

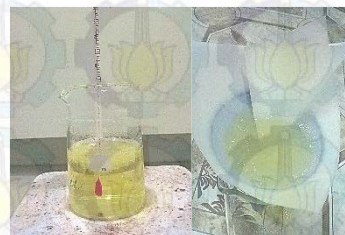
Larutan hasil pelindian yang telah disaring, diendapkan dalam amonium hidroksida ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 10% sampai pH larutan mencapai  $\pm 10$  dan kemudian didiamkan selama satu malam sampai supernatant (bagian yang berat molekulnya ringan) menjadi jernih. Endapan yang dihasilkan kemudian dicuci menggunakan aquades sebanyak 5 kali sampai pH 7 untuk menghilangkan garam yang terbentuk selama sintesis serta larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$  berlebih yang masih tersisa pada sampel. Endapan kemudian disaring dengan menggunakan kertas saring untuk memisahkan endapan dengan aquades. Endapan yang diperoleh kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu  $60-75^\circ\text{C}$  sampai sampel dalam keadaan kering dan kemudian digerus. Sampel serbuk hasil pengendapan kemudian dikalsinasi pada suhu  $700^\circ\text{C}$  selama 3 jam. Rangkuman proses sintesis zirkonia ditunjukkan pada Gambar 3.2.



Hasil alkali fusion



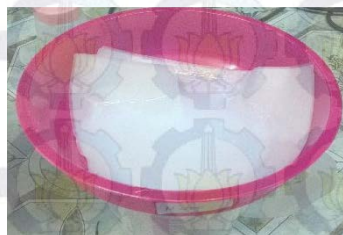
Pelindian dengan air



Pelindian dengan asam



Kopresipitasi



Penyaringan gel



Serbuk zirkonia

Gambar 3.2 Rangkuman Proses Sintesis Zirkonia



### **3.3 Karakterisasi Material**

#### **3.3.1 Analisis Komposisi Elemen dalam Material**

Untuk mengetahui komposisi elemen pasir zirkon sebagai bahan dasar sintesis zirkonia dan untuk mengetahui kadar zirkonia yang dihasilkan, bahan dianalisis menggunakan alat *X-Ray Fluorescence* (XRF). Perangkat XRF yang digunakan adalah Philips MiniPal PW4025 di Laboratorium Fisika Universitas Negeri Malang.

#### **3.3.2 Analisis Pola Difraksi Sinar-X Material**

Identifikasi fasa kristalin zirkonia hasil sintesis dilakukan dengan melakukan pengujian difraksi sinar-x dengan menggunakan alat XRD *Philips X'Pert PRO* di Laboratorium Difraksi Sinar-X *RC (Research Center)* LPPM ITS Surabaya. Pengukuran ini akan dilakukan pada sudut  $20-70^\circ$  dan *step size*  $0,04^\circ$  dengan tegangan 40 kV dan arus 30 mA menggunakan target Cu ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ).

Analisis awal yang digunakan dalam penelitian ini adalah analisis kualitatif, yaitu identifikasi fasa yang terbentuk melalui pencocokan (*matching*) antara pola XRD terukur dengan model yang telah ada. Sekuensi intensitas  $2\theta$  dan list hkl yang cocok antara pola XRD terukur dan model, mengindikasikan bahwa sampel yang didifraksi tersebut mengkristal dengan struktur yang dimiliki model, demikian juga dengan fasanya. Pencocokan dilakukan menggunakan program Match! 2.0.7 dengan database PDF2. Selanjutnya, dianalisis dengan menggunakan perangkat lunak MAUD 2.33 yang berbasis pada penghalusan *Rietveld*, dijalankan untuk menginvestigasi estimasi ukuran kristal serbuk zirkonia.

#### **3.3.3 Analisis Termal Hasil Presipitasi**

Analisis termal merupakan pengukuran sifat-sifat fisik dan kimia material sebagai fungsi dari suhu. Suhu kalsinasi hasil presipitasi ditentukan melalui analisis DSC/TGA. Analisis *thermo-gravimetric* (TGA) adalah teknik untuk mengukur perubahan berat dari suatu senyawa sebagai fungsi dari suhu maupun waktu. Analisa *differential scanning calorimetric* (DSC) adalah suatu teknik analisis peristiwa termal dimana perubahan material diukur sebagai fungsi suhu. Analisis DSC digunakan untuk mempelajari sifat termal dan perubahan fasa akibat



perubahan entalpi dari suatu material. Analisis termal hasil presipitasi menggunakan DSC/TGA dilakukan di Laboratorium COE (*Center of Energy*) LPPM ITS Surabaya. Pengukuran dilakukan pada rentang suhu 20-1200°C dengan kelajuan kenaikan suhu sebesar 25°C/menit.

#### **3.3.4 Analisis Spektrum FTIR Zirkonia Hasil Sintesis**

Analisis spektrum *Fourier Transform Infrared* (FTIR) serbuk zirkonia bertujuan untuk mengidentifikasi jenis ikatan kimia yang ada di dalam serbuk zirkonia hasil sintesis. Pengujian spektroskopi FTIR dilakukan di jurusan Teknik Material dan Metalurgi ITS Surabaya dengan menggunakan instrumen spektroskopi FTIR Nicolet tipe iS10. Analisis dilakukan pada rentang bilangan gelombang ( $V_m=1/\lambda$ ) 3.500-500  $\text{cm}^{-1}$  atau pada panjang gelombang 2,86-20  $\mu\text{m}$ .

#### **3.3.5 Analisis Morfologi Serbuk Zirkonia**

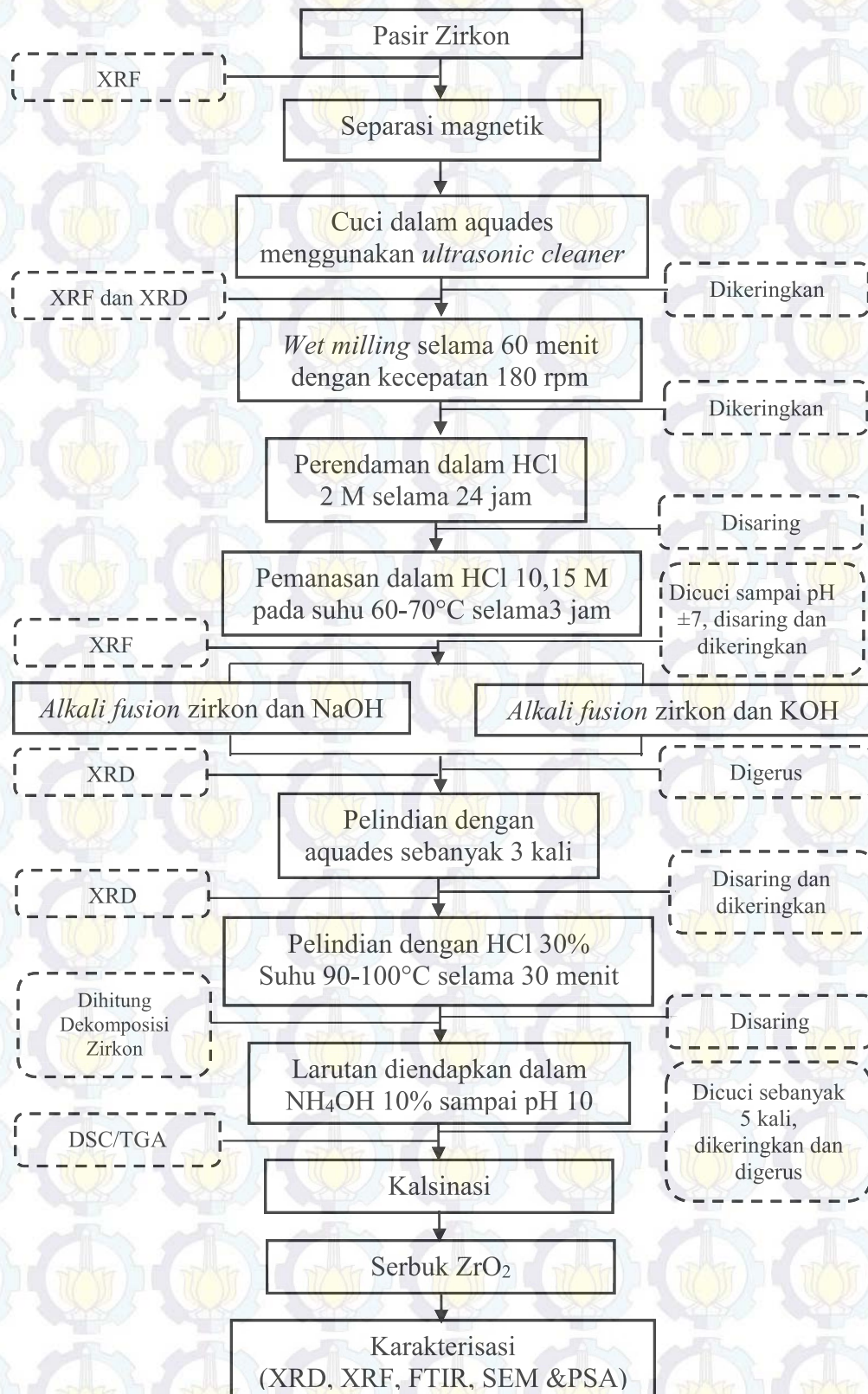
*Scanning Electron Microscope* (SEM) digunakan untuk melihat morfologi partikel serbuk zirkonia hasil ekstraksi dari pasir zirkon. Pengambilan gambar mikro menggunakan SEM dilakukan di Laboratorium Fisika Universitas Negeri Malang.

#### **3.3.6 Analisis Ukuran Partikel Zirkonia**

Analisis ukuran partikel zirkonia pada penelitian ini menggunakan *Particle Size Analyzer* (PSA) Malvern Zetasizer Nano ZS yang ada di Laboratorium Fisika ITS Surabaya. Sebelum dilakukan analisis menggunakan PSA, serbuk zirkonia dipreparasi terlebih dahulu dengan cara memasukan serbuk zirkonia ke dalam air sebagai pendispersi, dan kemudian ditambahkan sekitar 0.01% sabun cair sebagai surfaktan. Agar aglomerasi partikel zirkonia terdispersi, digunakan *ultrasonic cleaner* sebagai alat pendispersi.



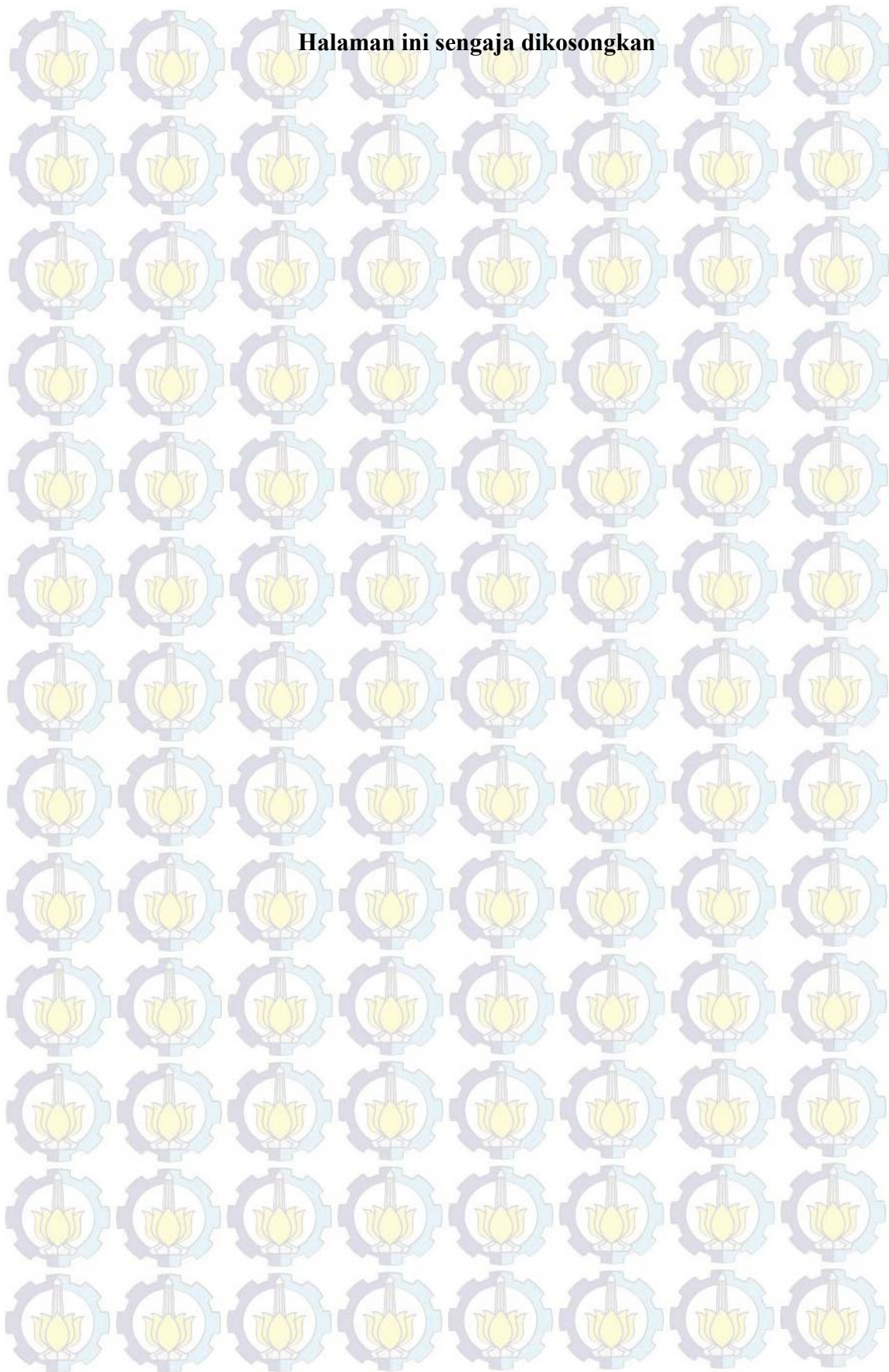
### 3.4 Diagram Alir Penelitian



Gambar 3.8 Diagram Alir Penelitian



**Halaman ini sengaja dikosongkan**





## BAB 4

### HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Analisis Pasir Zirkon

Sintesis zirkonia pada penelitian ini menggunakan bahan dasar pasir zirkon alam yang diperoleh dari Desa Kereng Pangi, Kalimantan Tengah. Hasil analisis menggunakan alat *X-ray fluorescence* (XRF) dapat dilihat pada Tabel 4.1. Untuk menghilangkan impuritas dari pasir zirkon dibutuhkan metode pemisahan yang sesuai sehingga pada sintesis zirkonia akan diperoleh zirkonia dengan kemurnian yang tinggi.

Tabel 4.1 Hasil Analisis XRF Sampel Pasir Zirkon

Unsur	Zr	Si	Fe	Ti	Hf	Ca	Lainnya
Kadar (%berat)	70,40	0,50	6,34	19,40	1,23	0,27	1,86

Langkah pertama yang dilakukan untuk mengurangi kadar pengotor di dalam pasir zirkon adalah separasi dengan menggunakan magnet. Separasi magnet dilakukan mengingat sifat zirkon yang nonmagnetik, sehingga pengotor berupa partikel magnetik dapat dipisahkan melalui separasi magnetik. Perbandingan keadaan pasir sebelum dan setelah separasi magnetik dan pengotor yang bersifat magnetik dapat dilihat pada Gambar 4.1. Untuk membandingkan kandungan



Gambar 4.1 Pasir Zirkon Sebelum dan Sesudah Separasi Magnetik serta Pengotor Magnetik yang Berhasil Dipisahkan

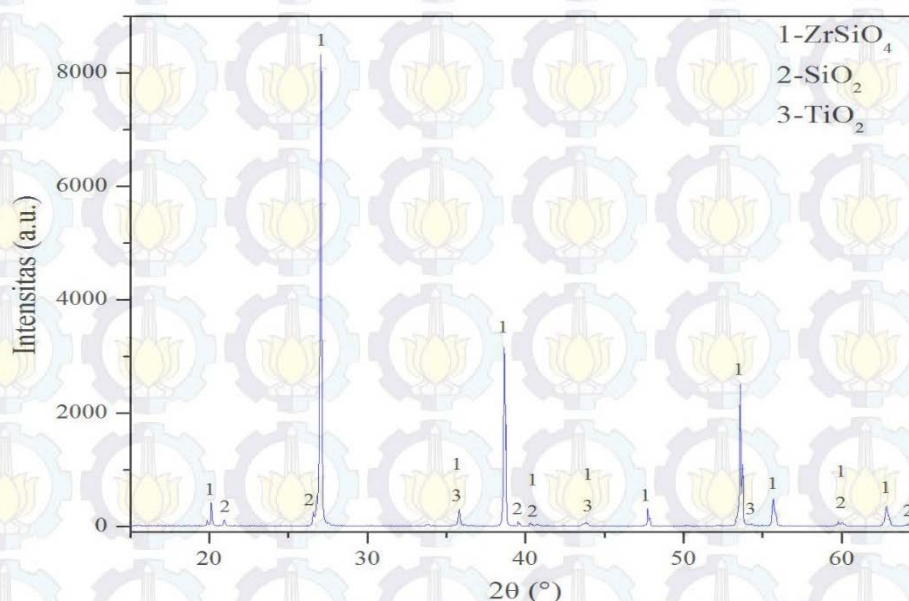


mineral pasir sebelum dan sesudah separasi magnetik, dilakukan analisis XRF terhadap pasir yang telah diseparasi magnetik. Hasil analisis XRF tersebut ditunjukkan pada Tabel 4.2, sedangkan Gambar 4.2 menunjukkan hasil identifikasi fasa dari sampel pasir zirkon yang telah diseparasi magnetik berdasarkan pola XRD.

Tabel 4.2 Hasil Analisis XRF Sampel Pasir Zirkon Setelah Separasi Magnetik

Unsur	Zr	Si	Fe	Ti	Hf	Ca	Lainnya
Kadar (%berat)	90,90	2,99	0,28	3,59	1,27	0,23	0,69

Untuk mengurangi impuritas lainnya berupa  $\text{TiO}_2$  digunakan metode ekstraksi, yang merupakan pemisahan substansi zat dari impuritasnya dengan menggunakan pelarut yang sesuai. Pada penelitian ini ekstraksi dilakukan dengan menggunakan pelarut HCl.  $\text{TiO}_2$  merupakan senyawa stabil yang hampir tidak bereaksi dengan material lain pada temperatur normal, akan tetapi  $\text{TiO}_2$  akan larut dalam HCl konsentrasi tinggi yang dipanaskan (Donachie, 2000). Sebelum dilakukan ekstraksi, pasir zirkon dihaluskan terlebih dahulu melalui proses *wet milling* yang bertujuan untuk menghilangkan kemungkinan adanya inklusi



Gambar 4.2 Pola XRD Sampel Pasir Zirkon yang Telah Diseparasi Magnetik



impuritas dalam butiran pasir dan untuk mendapatkan ukuran yang lebih kecil agar mudah dalam proses pelarutan impuritas. Hasil analisis XRF pasir zirkon yang telah melalui proses ekstraksi menggunakan pelarut HCl ditunjukkan pada Tabel 4.3.

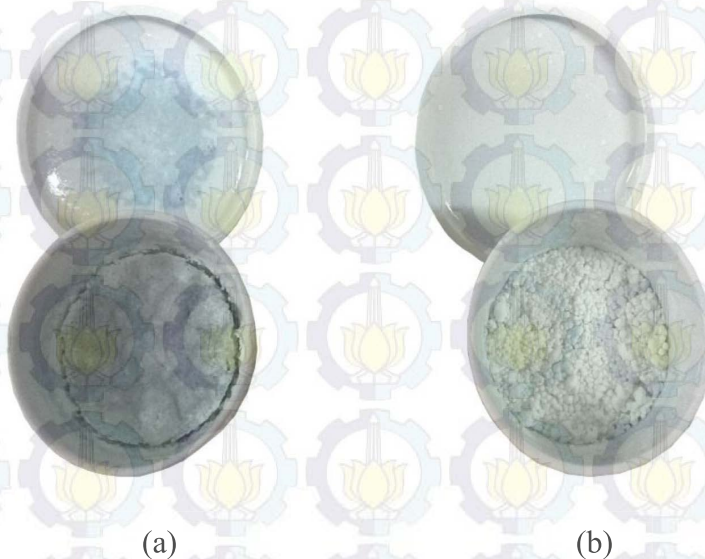
Tabel 4.3 Hasil Analisis XRF Sampel Pasir Zirkon Setelah Ekstraksi Menggunakan Larutan HCl

Unsur	Zr	Si	Fe	Ti	Hf	Ca	Lainnya
Kadar (%berat)	95,20	1,00	0,10	1,29	1,41	0,43	0,61

## 4.2 Analisis Proses Sintesis Zirkonia

### 4.2.1 Alkali Fusion

Dalam penelitian ini alkali fusion dilakukan dengan menggunakan dua jenis basa yang berbeda dan pada suhu yang berbeda, yaitu dengan KOH pada suhu 500°C (K500), dengan KOH pada suhu 600°C (K600), dengan KOH pada suhu 700°C (K700), dengan NaOH pada suhu 500°C (N500), dengan NaOH pada suhu 600°C (N600) dan dengan NaOH pada suhu 700°C (N700) selama 15 menit. Hasil alkali fusion untuk sampel K700 dan N700 dapat dilihat pada Gambar 4.3.

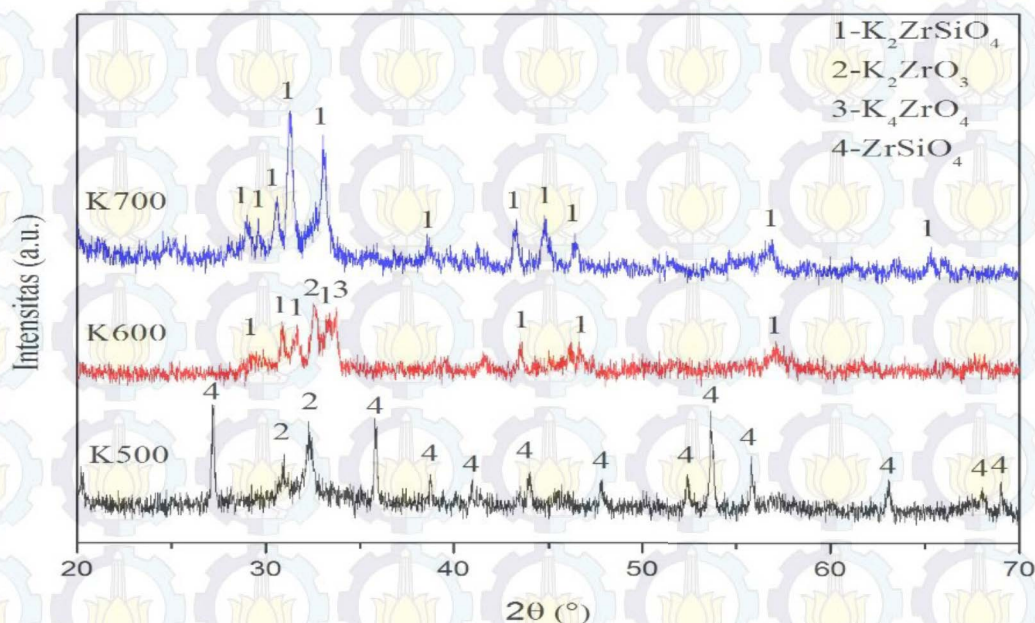


Gambar 4.3 Hasil alkali fusion pada sampel (a) K700 dan (b) N700



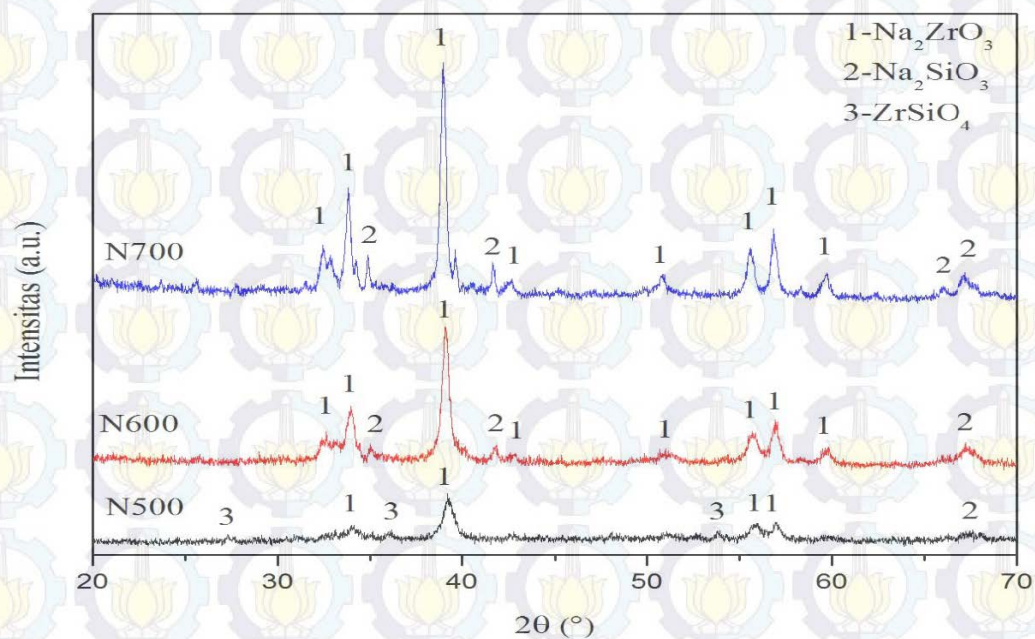
Pola XRD dari sampel pasir zirkon yang telah melalui proses alkali fusion dengan KOH pada masing-masing suhu yang berbeda selama 15 menit diperlihatkan pada Gambar 4.4. Pada alkali fusion dengan KOH puncak-puncak difraksi yang muncul masih rendah dan masih terdapat komponen amorf yang menyebabkan kesulitan dalam proses identifikasi senyawa yang terbentuk. Hasil identifikasi pola XRD sampel K500 menunjukkan bahwa senyawa yang terbentuk dari reaksi antara  $\text{ZrSiO}_4$  dan KOH adalah  $\text{K}_2\text{ZrO}_3$ . Komponen kalium silikat pada pola XRD tidak terlihat yang kemungkinan besar dikarenakan kuantitasnya yang lebih sedikit dan waktu tahan yang terlalu cepat sehingga puncak-puncak difraksi dari komponen kalium silikat tertutup oleh komponen amorf. Reaksi antara pasir zirkon dan KOH pada suhu  $600^\circ\text{C}$  menghasilkan senyawa  $\text{K}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{K}_4\text{ZrO}_4$  dan  $\text{K}_2\text{ZrSiO}_4$ . Pada suhu  $700^\circ\text{C}$ , senyawa yang teridentifikasi dari reaksi antara zirkon dengan KOH berupa fasa tunggal yaitu  $\text{K}_2\text{ZrSiO}_4$ .

Pola XRD dari sampel pasir zirkon yang telah melalui proses alkali fusion dengan NaOH pada masing-masing suhu yang berbeda selama 15 menit diperlihatkan pada Gambar 4.5. Berbeda dengan hasil alkali fusion dengan KOH, pada alkali fusion dengan NaOH hasil reaksi antara zirkon dengan NaOH pada



Gambar 4.4 Pola XRD sampel setelah proses alkali fusion menggunakan KOH pada suhu  $500^\circ\text{C}$  (K500),  $600^\circ\text{C}$  (K600) dan  $700^\circ\text{C}$  (K700) selama 15 menit





Gambar 4.5 Pola XRD sampel setelah proses alkali fusion menggunakan NaOH pada suhu 500°C (K500), 600°C (K600) dan 700°C (K700) selama 15 menit

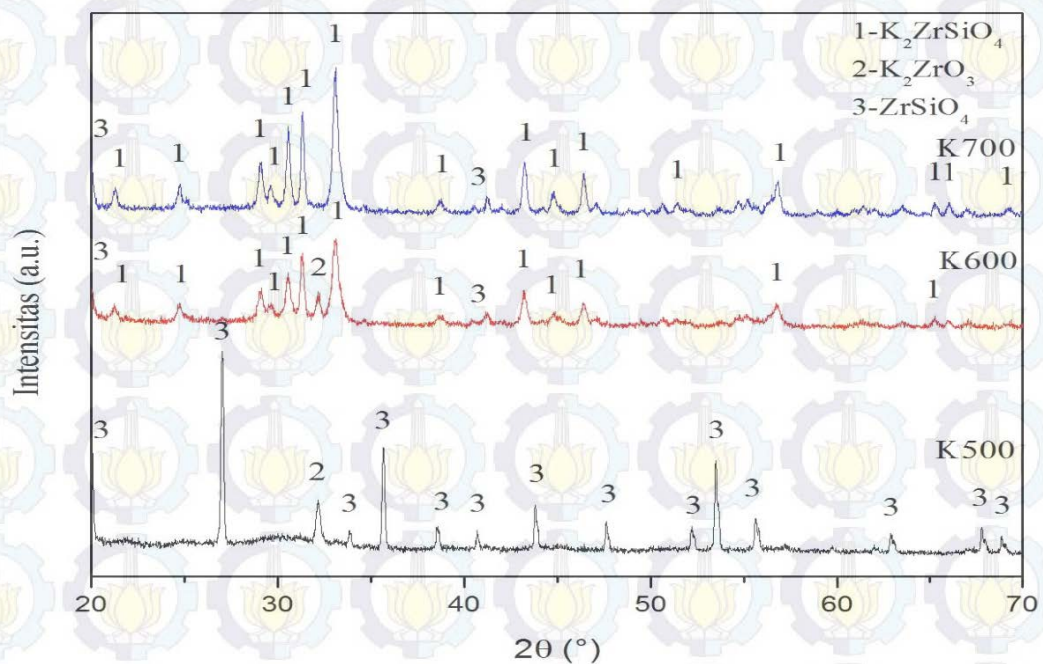
ketiga suhu yang berbeda menghasilkan dua senyawa yang sama yaitu  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

#### 4.2.2 Pelindian dengan Air

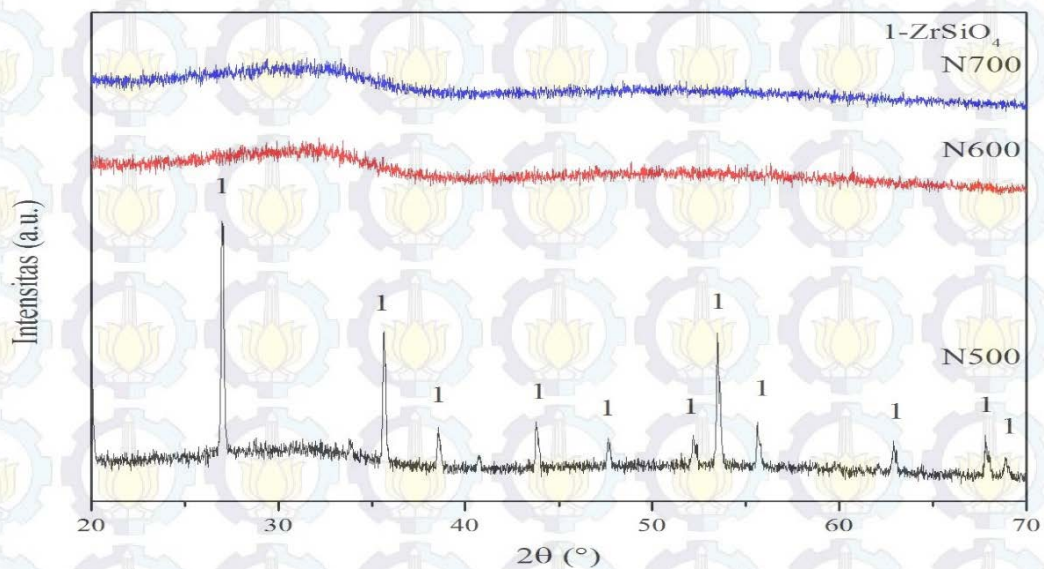
Pola XRD dari endapan kering hasil pelindian dengan air untuk sampel alkali fusion dengan KOH dapat dilihat pada Gambar 4.6. Pola XRD sampel K500 masih menunjukkan adanya puncak difraksi dari senyawa  $\text{K}_2\text{ZrO}_3$  dan zirkon dengan puncak yang semakin tinggi. Pada sampel K600 dan K700 puncak difraksi didominasi oleh puncak difraksi senyawa  $\text{K}_2\text{ZrSiO}_4$ .

Pola XRD dari endapan kering hasil pelindian dengan air untuk sampel hasil alkali fusion dengan NaOH dapat dilihat pada Gambar 4.7. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa puncak-puncak difraksi senyawa  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  yang terlihat setelah proses alkali fusion, tidak terlihat lagi setelah dilakukan pelindian dengan air. Pada sampel N500, puncak-puncak difraksi kristal zirkon menjadi semakin jelas jika dibandingkan pola difraksi sampel sebelum dilakukan pelindian dengan air.





Gambar 4.6 Pola XRD dari endapan kering sampel K500, K600 dan K700 setelah dilindi dengan air

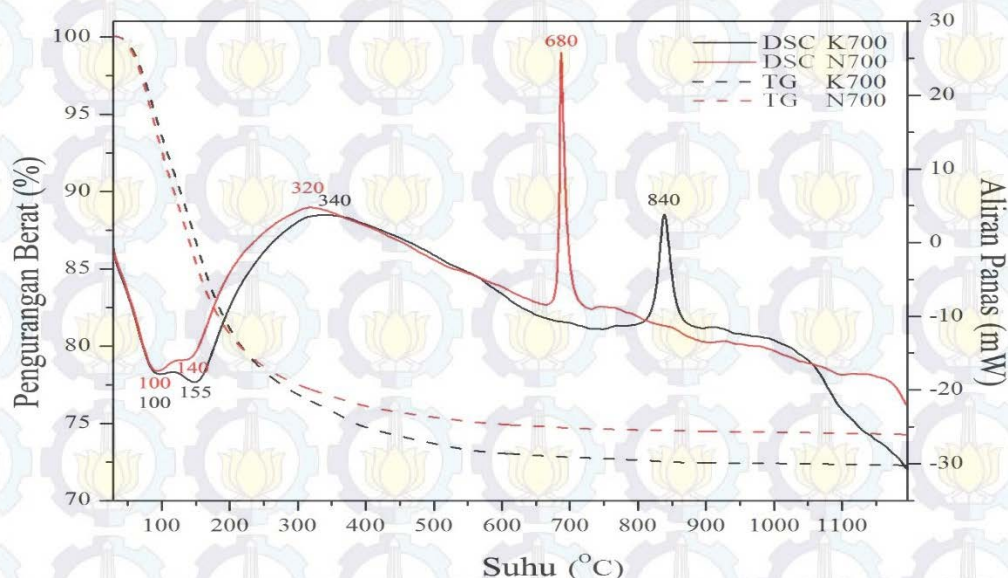


Gambar 4.7 Pola XRD dari endapan kering sampel N500, N600 dan N700 setelah dilindi dengan air

#### 4.3 Analisis Perilaku Termal Hasil Presipitasi

Endapan kering hasil kopresipitasi menggunakan larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$  dianalisis perilaku termalnya menggunakan *differential scanning calorimetric and thermogravimetric analyzer* (DSC/TGA). Hasil analisis perilaku termal sampel K700 dan





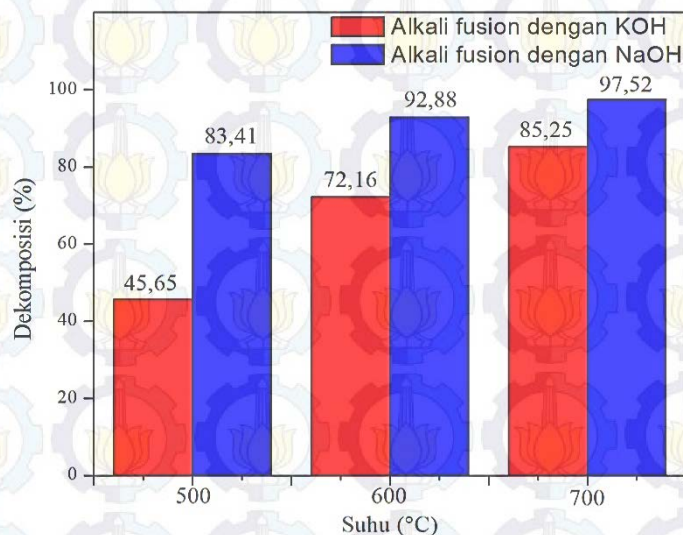
Gambar 4.8 Hasil analisis perilaku termal menggunakan DSC/TGA untuk sampel K700 dan N700 setelah proses presipitasi

N700 setelah proses presipitasi dengan menggunakan alat DSC/TGA dengan kecepatan pemanasan  $25^{\circ}\text{C}$  diperlihatkan pada Gambar 4.8. Dari kurva TG dari kedua serbuk sampel K700 dan N700 menunjukkan *trend* yang sama dalam hal perubahan berat yang semakin berkurang seiring dengan bertambahnya suhu. Berdasarkan hasil analisis diketahui bahwa sampel K700 mengandung komponen yang dapat menguap sebesar 27.71%, lebih banyak dibandingkan sampel N700 yang mengandung komponen yang dapat menguap sebesar 25.71%. Kurva DSC memberikan informasi tentang aliran panas (*heat flow*), yakni adanya reaksi endotermik dan eksotermik pada suhu tertentu. Terdapat perbedaan yang sangat jelas pada kedua sampel berkaitan dengan puncak eksotermik perubahan fasa. Puncak proses eksotermik terjadi pada suhu  $680^{\circ}\text{C}$  untuk sampel N700, sedangkan pada sampel K700 terjadi pada suhu  $840^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.4 Dekomposisi Zirkon

Saat pelindian dengan HCl diperoleh residu zirkon yang tidak bereaksi pada proses alkali fusion. Residu zirkon ini kemudian ditimbang untuk menghitung persentase dekomposisi pada setiap sampel. Gambar 4.9 menunjukkan diagram batang dekomposisi zirkon untuk masing-masing alkali fusion dengan basa yang berbeda dan pada suhu yang berbeda selama 15 menit. Dari Gambar 4.9 terlihat





Gambar 4.9 Dekomposisi zirkon

jelas bahwa persentase dekomposisi zirkon semakin meningkat seiring dengan peningkatan suhu baik pada alkali fusion dengan KOH maupun NaOH. Pada sampel alkali fusion dengan NaOH memiliki persentase dekomposisi yang lebih tinggi dibandingkan sampel alkali fusion dengan KOH pada setiap suhu yang diteliti. Selisih persentase dekomposisi zirkon untuk setiap suhu pada sampel alkali fusion dengan NaOH juga memiliki nilai yang lebih kecil jika dibandingkan sampel alkali fusion dengan KOH.

#### 4.5 Analisis Pola XRD Zirkonia Hasil Sintesis

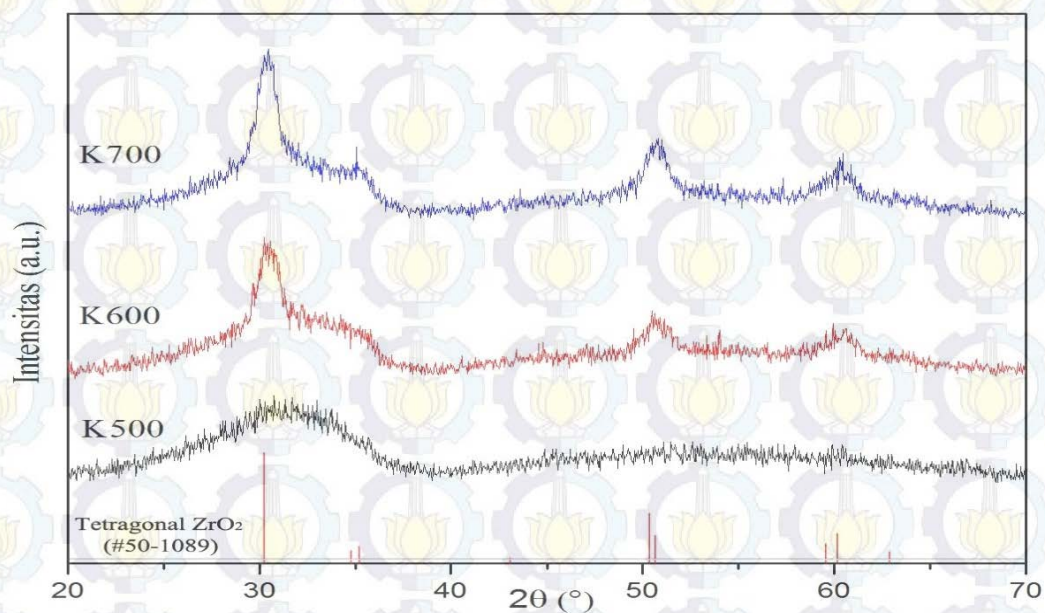
Zirkonia hasil sintesis dari pasir zirkon alam Kereng Pangi, Kalimantan Tengah, ditunjukkan oleh Gambar 4.10. Pola XRD dari zirkonia tersebut kemudian direkam menggunakan alat *X-Ray Diffractometer* untuk kemudian dianalisis. Hasil analisis pola XRD serbuk zirkonia yang dihasilkan melalui proses alkali fusion dengan KOH diperlihatkan pada Gambar 4.11. Dapat dilihat bahwa pada sampel K500 pola difraksi serbuk zirkonia masih menunjukkan bentuk amorf. Sama seperti pada sampel K500, pada sampel K600 dan K700 juga terdeteksi pola difraksi yang masih lebar, namun sudah mulai muncul puncak-puncak difraksi kristal pada sudut difraksi  $2\theta$  yaitu  $30,2^\circ$ ;  $35,2^\circ$ ;  $50,4^\circ$  dan  $60,5^\circ$  dengan tingkat kristalisasi yang masih rendah.





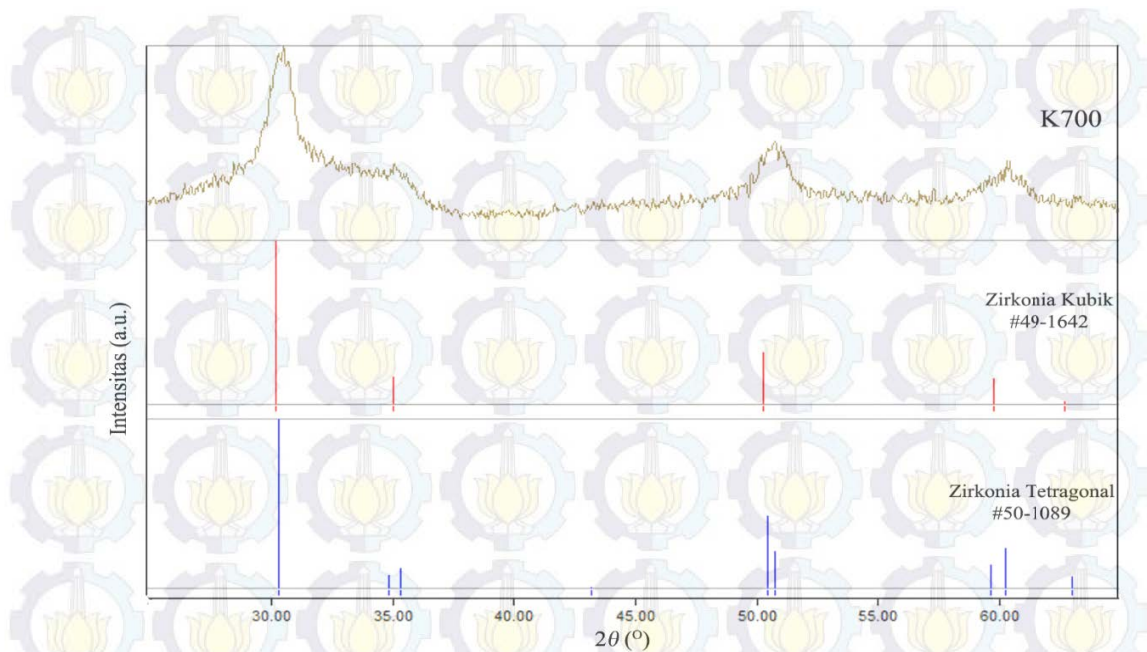
Gambar 4.10 Serbuk Zirkonia Hasil Sintesis

Sangat sulit untuk identifikasi fasa yang muncul dari pola XRD tersebut akibat tingginya *background*, intensitas puncak yang rendah dan melebar, serta kemiripan pola XRD antara fasa zirkonia kubik dan tetragonal. Gambar 4.12 menunjukkan pola XRD standar fasa zirkonia tetragonal dan kubik serta pola XRD sampel K700 pada rentang  $2\theta$  26-38°. Namun, Srinivasan dkk. menemukan bahwa fasa tetragonal adalah fasa yang akan muncul pertama kali dari fasa amorf (Judes dan Kamaraj, 2009). Pada penelitian lain juga disebutkan bahwa serbuk nanokristal zirkonia yang disintesis menggunakan teknik kimia basah akan selalu menunjukkan pola XRD amorf dalam keadaan kering, kemudian struktur amorf akan berubah



Gambar 4.11 Pola XRD zirkonia hasil sintesis dari zirkon yang melalui proses alkali fusion dengan KOH pada suhu 700°C selama 3 jam



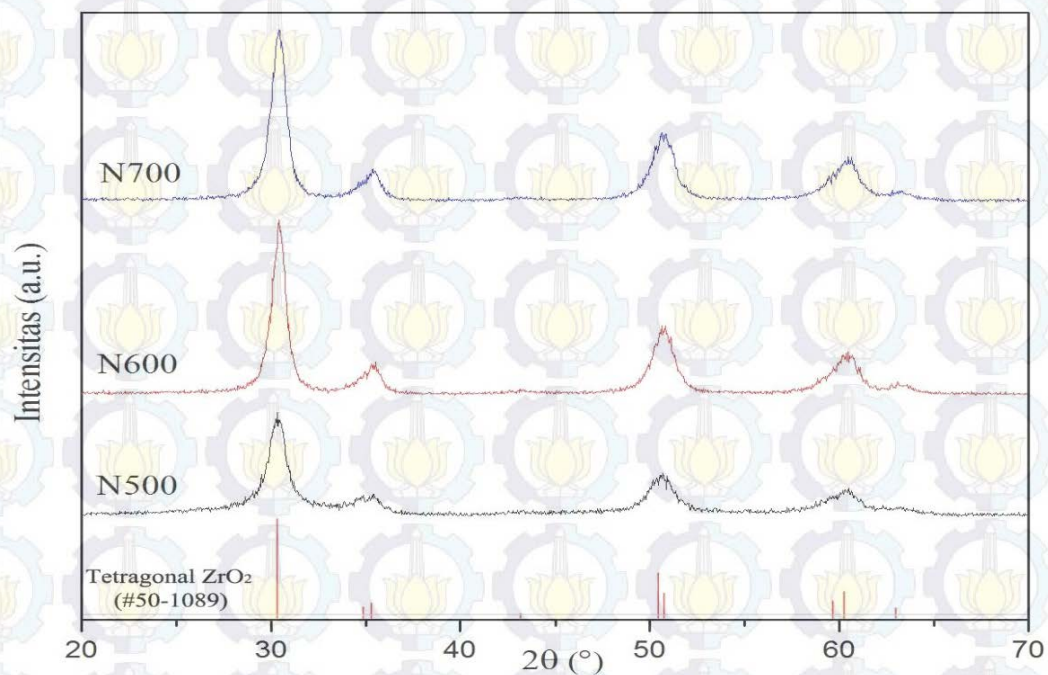


Gambar 4.12 Pola XRD standar zirkonia tetragonal dan kubik serta pola XRD sampel K700

menjadi fasa tetragonal dan atau monoklinik setelah dikalsinasi pada suhu rendah (Shukla dan Seal, 2005). Selain itu, preparasi zirkonia kubik yang membutuhkan suhu sangat tinggi sehingga dapat dikatakan bahwa serbuk zirkonia yang dihasilkan memiliki fasa tetragonal.

Hasil analisis pola XRD terhadap serbuk zirkonia yang melalui proses alkali fusion dengan NaOH diperlihatkan pada Gambar 4.13. Dari pola XRD serbuk zirkonia tersebut secara keseluruhan dapat dilihat bahwa ketiga sampel tersebut menghasilkan pola difraksi yang sama dan teridentifikasi sebagai fasa zirkonia tetragonal. Serbuk zirkonia yang melalui proses alkali fusion dengan NaOH sudah mengalami kristalisasi dari struktur amorf menjadi fasa zirkonia tetragonal. Namun, intensitas dari puncak-puncak difraksi tetragonal dari ketiga sampel tersebut bervariasi terhadap suhu pada proses alkali fusion. Semakin besar suhu pada proses alkali fusion semakin tinggi intensitas puncak difraksi fasa tetragonal yang dihasilkan yang berarti semakin besar kristalinitas dari sampel tersebut. Estimasi ukuran kristal serbuk zirkonia pada setiap sampel yang dianalisis dari pola XRD dengan menggunakan program MAUD 2.33 ditunjukkan pada Tabel 4.4. Karena struktur amorf estimasi ukuran kristal zirkonia pada sampel K500 tidak dilakukan.





Gambar 4.13 Pola XRD zirkonia hasil sintesis dari zirkon yang melalui proses alkali fusion dengan NaOH pada suhu 700°C selama 3 jam

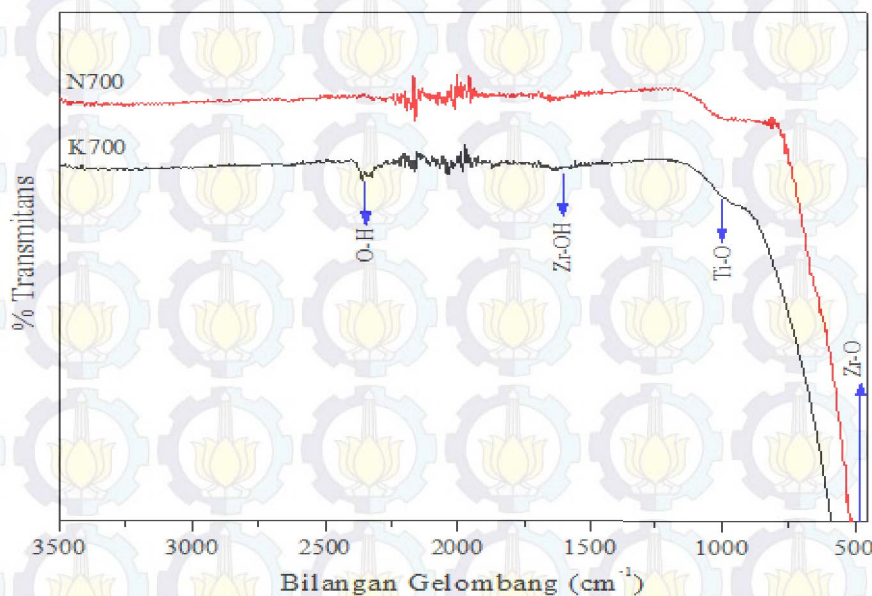
Tabel 4.4 Hasil Analisis Estimasi Ukuran Kristal Zirkonia Hasil Sintesis Berdasarkan Pola XRD Menggunakan Program MAUD

Sampel	Fasa ( <i>Space Group</i> )	Estimasi Ukuran Kristal (nm)
K500	ZrO <sub>2</sub> (P4 <sub>2</sub> /nmc)	-
K600		2 ± 1
K700		3 ± 1
N500		9 ± 1
N600		10 ± 1
N700		10 ± 1

#### 4.6 Analisis Spektrum Serbuk FTIR Zirkonia Hasil Sintesis

Spektra FT-IR dari serbuk zirkonia sampel K700 dan N700 diperlihatkan pada Gambar 4.14. Hasil rekaman spektra FT-IR dari serbuk zirkonia sampel K700 dan N700 memperlihatkan bahwa terdapat sebuah puncak pita serapan yang lebar yang berpusat sekitar 478 cm<sup>-1</sup> yang merupakan indikasi adanya getaran ikatan Zr-O dari molekul zirkonia (Guo *et al.*, 2004). Pada kedua sampel juga terdapat puncak





Gambar 4.14 Spektra serapan FTIR serbuk zirkonia pada sampel K700 dan N700

pita serapan di sekitar  $1.000\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan karakteristik dari getaran ulur (*stretching vibration*) dari Ti-O (Nam *et al.*, 2012). Hal ini menunjukkan bahwa masih terdapat impuritas yang mengandung unsur Ti yang cukup besar di dalam serbuk zirkonia pada kedua sampel K700 dan N700.

Terdapat pita serapan dengan puncak terendah terletak pada bilangan gelombang sekitar  $1.627\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan karakteristik dari vibrasi gugus -OH pada  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  (Stoia *et al.*, 2013). Pita serapan pada rentang  $1.250\text{--}1.650\text{ cm}^{-1}$  bersesuaian dengan getaran tekuk (*bending vibration*) dari Zr-OH (Isfahani *et al.*, 2012). Pada sampel K700 terdapat pita serapan dengan puncak terendah sekitar  $2.339\text{ cm}^{-1}$  dan  $2.361\text{ cm}^{-1}$  yang berkaitan dengan koordinasi air yang disebabkan oleh mode getaran tekuk “menggantung” dari molekul air yang terserap (Liu *et al.*, 2014). Hal ini mengindikasikan bahwa masih terdapat koordinasi molekul air yang lebih besar di dalam struktur sampel K700 dibandingkan sampel N700. Besarnya jumlah koordinasi molekul air ini menyebabkan kristalinitas zirkonia sampel K700 lebih rendah dibandingkan zirkonia sampel N700.

#### 4.7 Analisis Komposisi Serbuk Zirkonia Hasil Sintesis

Komposisi serbuk zirkonia hasil sintesis dari pasir zirkon yang diperoleh dari Kereng Pangi, Kalimantan Tengah ditunjukkan pada Tabel 4.5. Dari hasil



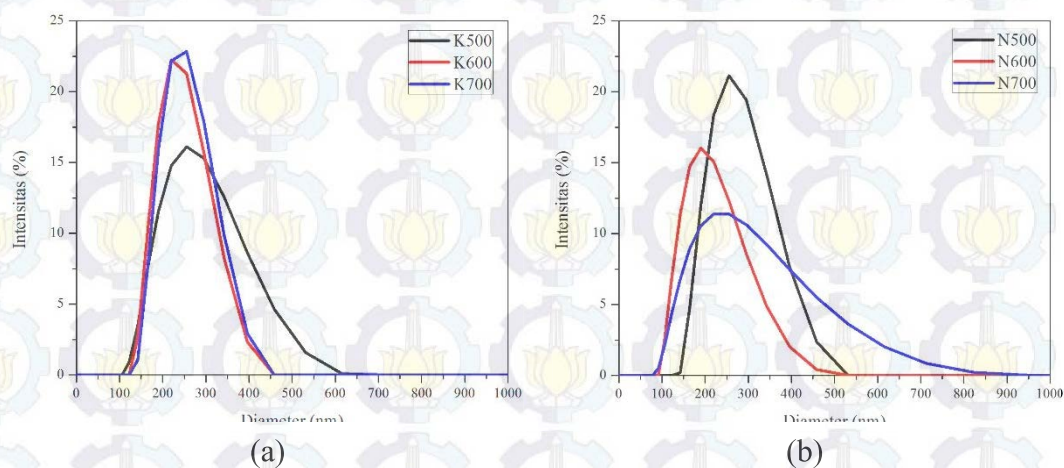
analisis XRF telah diperoleh serbuk zirkonia dengan kadar Zr sekitar 96%berat yang disintesis melalui metode alkali fusion-kopresipitasi.

Tabel 4.5 Komposisi Serbuk Zirkonia Hasil Sintesis Berdasarkan Analisis XRF

Sampel	Kadar Unsur (%berat)							
	Zr	Hf	Ti	Al	Ca	Fe	Y	Si
K500	95,10	1,42	1,39	1,00	0,40	0,26	0,24	-
N500	95,90	1,45	1,52	-	0,20	0,09	0,22	0,43
K600	96,30	1,48	1,05	0,44	0,21	0,17	0,22	-
N600	96,50	1,51	1,27	-	0,20	0,08	0,22	-
K700	96,00	1,47	0,94	0,49	0,22	0,40	0,23	-
N700	96,60	1,49	1,23	-	0,15	0,08	0,22	-

#### 4.8 Analisis Ukuran Partikel dan Morfologi Serbuk Zirkonia Hasil Sintesis

Distribusi ukuran diameter aglomerasi partikel serbuk zirkonia hasil sintesis yang dianalisis menggunakan *Particle Size Analyzer* (PSA) diperlihatkan pada Gambar 4.15. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa partikel aglomerasi dari serbuk zirkonia yang dihasilkan memiliki ukuran yang sangat bervariasi (tidak homogen). Ukuran aglomerasi partikel rata-rata berdasarkan hasil pengukuran PSA dapat dilihat pada Tabel 4.6.



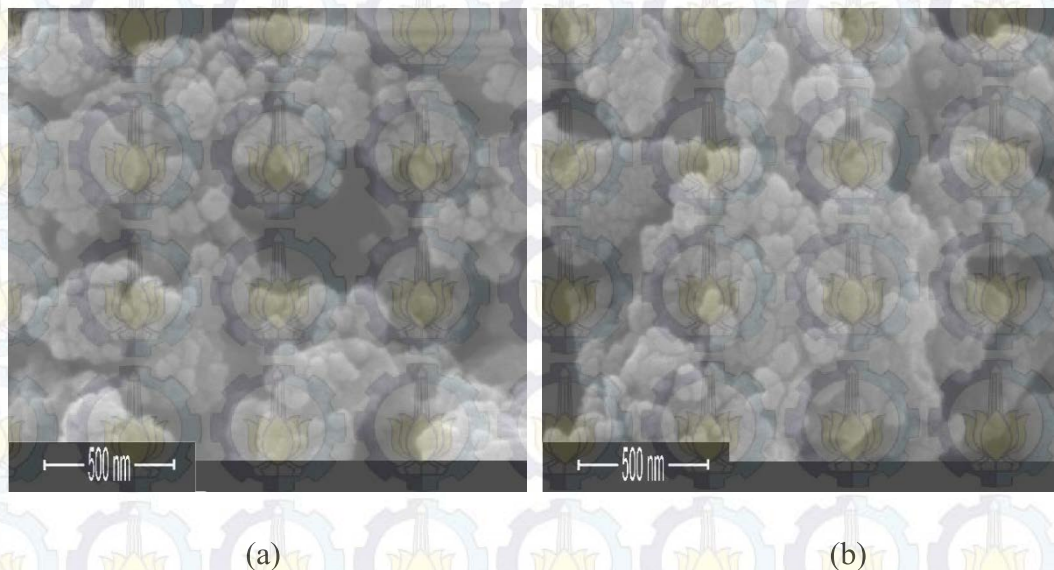
Gambar 4.15 Distribusi Ukuran Aglomerasi Partikel Zirkonia Sampel Alkali Fusion dengan (a) KOH dan (b) NaOH



Tabel 4.6 Ukuran Aglomerasi Partikel Rata-Rata Berdasarkan Hasil Pengukuran PSA

Sampel	Diameter (nm)
K700	249,0
K600	240,6
K500	274,6
N700	276,2
N600	209,5
N500	272,0

Hasil gambar SEM dari serbuk zirkonia sampel K700 dan N700 ditunjukkan pada Gambar 4.16. Gambar SEM menunjukkan bahwa partikel serbuk zirkonia yang disintesis melalui proses kopresipitasi cenderung untuk beraglomerasi. Morfologi dari aglomerasi partikel berbentuk seperti bola dengan ukuran yang sangat bervariasi dalam rentang submikron ( $100\text{ nm} - 1\text{ }\mu\text{m}$ ), didukung oleh data distribusi PSA pada Gambar 4.15.



Gambar 4.16 Gambar SEM dari Serbuk Zirkonia Sampel (a) K700 dan (b) N700



#### 4.9 Pembahasan

Berdasarkan hasil analisis XRF pada Tabel 4.1, pasir zirkon Kereng Pangsi yang digunakan dalam penelitian ini mengandung komposisi Zr sekitar 70,40 %berat diikuti impuritas terbanyak lainnya berupa Ti 19,40 %berat, Fe 6,34 %berat, Hf 1,23 %berat dan Si 0,50 %berat. Dari hasil preparasi awal berupa separasi magnetik, diperoleh peningkatan persentase kandungan Zr menjadi 90,90 %berat diikuti penurunan impuritas Ti 3,59 %berat dan Fe 0,28 %berat, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.2. Hasil analisis XRF tersebut menunjukkan bahwa proses separasi magnetik efektif dalam menghilangkan material magnetik terutama senyawa dari unsur Fe dan Ti yang bersifat magnetik. Keadaan fisik sampel pasir sebelum dan sesudah diseparasi magnetik dapat dilihat pada Gambar 4.1. Gambar tersebut menunjukkan bahwa terdapat perbedaan warna yang mencolok antara pasir zirkon sebelum dan sesudah diseparasi magnetik. Warna pasir sebelum separasi magnetik memiliki warna yang lebih gelap dibandingkan pasir yang telah diseparasi magnetik. Warna gelap ini disebabkan oleh partikel-partikel pengotor yang bersifat magnetik terutama senyawa yang mengandung unsur Fe dan Ti seperti  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dan  $\text{FeTiO}_3$  yang berwarna gelap, sehingga pasir zirkon yang telah diseparasi magnetik memiliki warna cokelat yang lebih terang. Selain warna, antara pasir zirkon sebelum dan sesudah separasi memiliki perbedaan pada berat. Untuk volum yang sama, pasir yang telah diseparasi magnetik lebih ringan dibandingkan pasir yang belum diseparasi. Hal ini juga disebabkan oleh pengotor magnetik yang umumnya memiliki densitas yang lebih besar dibandingkan pasir zirkon.

Hasil analisis XRF pasir zirkon yang telah diekstraksi menggunakan larutan HCl pada Tabel 4.3 menunjukkan bahwa terjadi peningkatan kandungan unsur Zr pada pasir zirkon menjadi 95,20 %berat diikuti penurunan impuritas Ti 1,29 %berat dan Fe 0,10 %berat. Hasil ini menunjukkan bahwa unsur-unsur pengotor terutama Ti dan Fe dapat larut dalam larutan asam kuat sehingga unsur-unsur impuritas dapat diminimalkan. Sebagian pengotor Fe dan Ti akan larut dalam HCl menjadi  $\text{FeCl}_3$  dan  $\text{TiCl}_4$ . Namun kandungan Ti pada hasil ekstraksi masih di atas 1%berat, karena pada penelitian ini belum ditemukan kombinasi volume HCl, suhu dan metode yang tepat yang lebih efektif untuk melarutkan Ti.



Dari Gambar 4.3 dapat dilihat bahwa terdapat perbedaan fisik antara hasil alkali fusion dengan KOH dan NaOH. Hasil alkali fusion sampel K700 memperlihatkan warna yang lebih gelap, padat dan keras, sedangkan pada sampel N700 memperlihatkan hasil dengan warna yang lebih cerah, berpori dan tekstur yang lembut sehingga lebih mudah untuk dikeluarkan dari krusibel. Hasil alkali fusion sampel K700 yang sudah digerus, akan menjadi basah dan lengket ketika terpapar udara cukup lama. Hal ini mengindikasikan banyaknya jumlah KOH yang tidak bereaksi dengan pasir zirkon. KOH yang tidak bereaksi tersebut akan bereaksi dengan  $\text{CO}_2$  di udara dan menghasilkan air.

Aspek utama yang diteliti adalah pengaruh jenis basa yang digunakan dalam proses alkali fusion. Pola XRD hasil alkali fusion pasir zirkon dengan KOH pada Gambar 4.4 memperlihatkan bahwa pada sampel K500 masih terdapat puncak difraksi dari kristal zirkon. Hal ini mengindikasikan bahwa pada suhu  $500^\circ\text{C}$  selama 15 menit, proses alkali fusion dikatakan belum efektif karena masih terdapat pasir zirkon yang tidak bereaksi dengan KOH. Pada sampel K600 puncak difraksi kristal zirkon tidak terlihat lagi, ini mengindikasikan bahwa sebagian besar jumlah zirkon telah bereaksi dengan KOH. Begitu pula pada sampel K700, tidak memperlihatkan adanya puncak difraksi kristal zirkon yang berarti pada  $700^\circ\text{C}$  proses alkali fusion dapat dikatakan lebih efektif dibandingkan proses alkali fusion pada suhu  $500^\circ\text{C}$  selama 15 menit. Efektivitas basa dalam dekomposisi zirkon semakin bertambah seiring bertambahnya suhu alkali fusion.

Hasil reaksi berupa  $\text{K}_2\text{ZrSiO}_4$  mengindikasikan bahwa terjadi penurunan bilangan oksidasi pada ion Zirkonium. Untuk  $\text{ZrO}_2$  dan senyawa yang sejenis, dekomposisi  $\text{OH}^-$  yang diserap pada permukaan kisi seringkali menyebabkan vakansi oksigen dalam kisi dan membuat keadaan valensi ion Zr berubah. KOH merupakan basa yang lebih kuat daripada NaOH. Kekuatan basa berhubungan dengan jumlah  $\text{OH}^-$  yang dapat dilepaskan dalam suatu larutan. Jumlah  $\text{OH}^-$  akan lebih banyak dilepaskan oleh KOH dibandingkan NaOH, karena keelektronegatifan dari KOH yang lebih rendah sehingga lebih mudah untuk melepaskan ion  $\text{OH}^-$ . Pada penelitian sebelumnya, Wang dkk. menyimpulkan bahwa pada alkali fusion dengan KOH, jumlah  $\text{OH}^-$  yang membentuk ikatan kimia pada permukaan partikel  $\text{ZrSiO}_4$  lebih banyak dibandingkan dengan NaOH, dan dekomposisi oleh  $\text{OH}^-$  yang terserap



akan membuat keadaan valensi  $Zr^{4+}$  turun pada suhu tinggi menjadi  $Zr^{2+}$  akibat vakansi oksigen (Wang *et al.*, 2015). Penurunan keadaan valensi ini yang kemudian akan menyebabkan terbentuknya senyawa  $K_2ZrSiO_4$  selama proses dehidrasi.

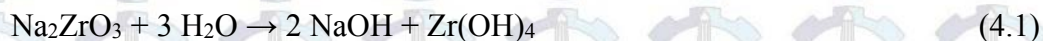
Analisis pola XRD sampel hasil alkali fusion dengan NaOH memperlihatkan bahwa reaksi pada ketiga suhu yang berbeda menghasilkan dua fasa yang sama yaitu  $Na_2ZrO_3$  dan  $Na_2SiO_3$ , seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.5. Semakin tinggi suhu yang digunakan pada proses alkali fusion maka semakin tinggi pula pola puncak difraksi yang dihasilkan, ini berarti bahwa semakin tinggi tingkat keristalan dari senyawa yang terbentuk. Namun pada sampel N500 masih terlihat puncak difraksi dari kristal zirkon. Hal ini menunjukkan bahwa pada suhu  $500^\circ C$  selama 15 menit, dekomposisi zirkon oleh NaOH belum terjadi secara efektif dibandingkan pada suhu  $600^\circ C$  dan  $700^\circ C$ .

Pola XRD sampel K500 hasil pelindian dengan air menunjukkan puncak-puncak difraksi yang didominasi oleh kristal zirkon. Pasir zirkon tidak larut dalam air dan lebih stabil dibandingkan komponen kalium zirkonat seperti  $K_2ZrO_3$  dan  $K_4ZrO_4$  yang akan terhidrolisis ketika dilarutkan dalam air sehingga cenderung akan berubah menjadi amorf. Hal ini yang menyebabkan puncak difraksi kristal zirkon semakin terlihat jelas. Senyawa  $K_2ZrSiO_4$  pada sampel K600 dan K700, yang memiliki sifat tidak larut dalam air, sehingga akan tetap ada pada hasil pelindian dengan air. Pelindian dengan air dalam hal ini berfungsi untuk melarutkan komponen kalium silikat dan KOH berlebih yang tidak bereaksi dengan zirkon. Kalium silikat dan KOH yang larut dalam air kemudian dipisahkan dari endapan sehingga pola kasar seperti rumput akibat komponen amorf pada pola XRD sampel hasil pelindian berkurang.

Hasil pelindian dengan air untuk sampel alkali fusion dengan NaOH menunjukkan hasil yang berbeda dibandingkan sampel alkali fusion dengan KOH. Puncak-puncak difraksi  $Na_2SiO_3$  dan  $Na_2ZrO_3$  yang terlihat pada pola XRD sampel setelah proses alkali fusion menghilang setelah dilakukan pelindian dengan air, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.7. Pola difraksi yang terbentuk setelah proses alkali fusion, berubah menjadi amorf setelah dilakukan pelindian dengan air. Bentuk amorf ini disebabkan oleh sebagian besar komponen zirkonat yang terbentuk selama reaksi alkali fusion terhidrolisis selama pelindian dengan air dan



berubah menjadi oksida hidrat amorf kompleks, sesuai dengan reaksi berikut (Yamagata *et al.*, 2008):



Sedangkan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  dan NaOH yang berlebih dipisahkan dari endapan melalui proses pelindian dengan air. Pada sampel N500, puncak-puncak difraksi kristal zirkon menjadi semakin jelas jika dibandingkan pola difraksi sampel sebelum dilakukan pelindian dengan air. Hal tersebut semakin memperjelas bahwa proses alkali fusion zirkon dengan NaOH pada suhu 500°C selama 15 menit tidak efektif jika dibandingkan dengan alkali fusion pada suhu 600°C dan 700°C.

Hasil analisis perilaku termal menggunakan DSC/TGA yang diperlihatkan pada Gambar 4.8 menunjukkan bahwa kedua kurva TG dari sampel K700 dan N700 memperlihatkan dua bagian yang berbeda. Bagian pertama adalah pengurangan berat yang sangat signifikan yaitu 23,84% pada sampel K700 yang terjadi dibawah suhu 330°C dan 19,30% pada sampel N700 yang terjadi dibawah suhu 200°C. Bagian pertama ini berkaitan dengan proses penguapan air yang masih tersisa dalam sampel. Bagian kedua adalah pengurangan berat yang lebih kecil sampai pada keadaan jenuh, yaitu sebesar 3,87% pada sampel K700 diatas suhu 330°C dan 6,41% pada sampel N700 diatas suhu 200°C. Bagian kedua ini berkaitan dengan proses dehidrasi  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  untuk membentuk  $\text{ZrO}_2$  melalui kondensasi permukaan gugus -OH yang tersisa di dalam struktur material yang dapat menjadi tempat pembentukan inti dari fasa tetragonal. Hasil TGA mengindikasikan bahwa komponen air di dalam sampel K700 lebih banyak dibandingkan sampel N700. Hal ini mungkin berkaitan dengan gugus -OH di dalam kisi oksida sampel K700 lebih banyak dibandingkan pada sampel N700 sehingga diperlukan suhu yang lebih tinggi untuk menghilangkan komponen air pada sampel K700 secara keseluruhan.

Kurva DSC pada Gambar 4.8 menunjukkan adanya puncak reaksi endotermik pada suhu sekitar 100°C baik untuk sampel K700 dan N700. Hal ini berkaitan dengan proses penguapan air yang terserap dalam sampel selama proses sintesis. Kemudian terdapat puncak reaksi endotermik kedua pada suhu sekitar 140°C untuk sampel N700 dan pada suhu sekitar 155°C untuk sampel K700. Puncak endotermik kedua ini berkaitan dengan pelepasan sisa air yang berada di dalam struktur material. Proses eksotermik pertama memiliki puncak pada suhu



320°C untuk sampel N700 dan pada suhu 340°C untuk sampel K700. Puncak eksotermik pertama ini berkaitan dengan proses pembentukan inti awal dari fasa metastabil zirkonia tetragonal dari bentuk amorf, hal ini disebabkan karena pada daerah suhu ini merupakan daerah suhu pelepasan gugus -OH dari struktur material membentuk uap air yang kemudian menjadi tempat awal mula pembentukan inti (*nucleation*) dari fasa tetragonal tersebut. Puncak proses eksotermik kedua terjadi pada suhu 680°C untuk sampel N700 dan pada suhu 840°C untuk sampel K700. Puncak eksotermik kedua ini berkaitan dengan terjadinya proses kristalisasi secara keseluruhan (*bulk*) menjadi fasa metastabil zirkonia tetragonal. Kristalisasi terjadi melalui dua mekanisme yaitu pembentukan inti (*nucleation*) dan pertumbuhan kristal (*crystal growth*) (Callister, 2007).

Diagram batang hasil dekomposisi zirkonia yang diperlihatkan pada Gambar 4.9 secara umum menunjukkan bahwa alkali fusion dengan NaOH lebih efektif dalam hal dekomposisi zirkon dibandingkan dengan alkali fusion dengan KOH. Suhu alkali fusion yang paling efektif yang diperoleh dari penelitian ini adalah pada suhu 700°C selama 15 menit, yaitu dengan persentase dekomposisi sebesar 97,52% untuk sampel N700 dan 85,25% untuk sampel K700. Efektivitas NaOH dalam dekomposisi zirkon kemungkinan besar disebabkan oleh titik lebur NaOH yang lebih rendah yaitu 318°C dibandingkan KOH yaitu 406°C. NaOH yang melebur pada suhu yang lebih rendah akan memiliki waktu reaksi yang lebih lama dibandingkan KOH, sehingga dekomposisi zirkon oleh NaOH menjadi lebih tinggi, terutama untuk waktu tahan selama 15 menit.

Pola XRD zirkonia yang melalui proses alkali fusion dengan KOH diperlihatkan pada Gambar 4.11. Pola XRD pada sampel K500 memperlihatkan pola difraksi dengan puncak yang masih sangat lebar. Puncak yang sangat lebar dapat mengindikasikan bahwa kristal yang terbentuk sangat kecil atau kristalisasi yang tidak sempurna. Pada zirkonia, agar kristalisasi terjadi, ion OH<sup>-</sup> harus dihilangkan melalui perlakuan termal (Hesmatpour dan Aghakanpour, 2012). Kristalisasi yang belum sempurna yang terjadi pada sampel K500 kemungkinan besar disebabkan oleh ion OH<sup>-</sup> yang masih banyak dalam sampel K500 yang dikalsinasi pada suhu kalsinasi 700°C selama 3 jam, baik berasal dari ikatan gugus -OH maupun molekul air yang berikatan dalam sampel. Sesuai dengan penelitian



yang dilakukan oleh Guo dkk. bahwa bentuk zirkonia amorf pada pola XRD menandakan proses dehidrasi yang belum sempurna dari molekul air yang berikatan pada zirkonium hidroksida (Guo *et al.*, 2004). Oleh karena itu, perlu suhu yang lebih tinggi atau waktu tahan yang lebih lama untuk melepaskan lebih banyak ion  $\text{OH}^-$  sehingga kristalisasi pada sampel K500 dapat terjadi. Berbeda dengan sampel alkali fusion dengan KOH, pada sampel alkali fusion dengan NaOH, kristal zirkonia tetragonal sudah terbentuk dengan kristalinitas yang lebih tinggi.

Pada penelitian yang telah dilakukan Marinšek dkk. (2001) menemukan bahwa semakin besar rasio air:  $\text{Zr}^{4+}$  pada proses presipitasi akan menyebabkan semakin banyak molekul air yang berikatan secara fisika dalam gel yang dihasilkan. Hasil dekomposisi pada Gambar 4.9 mengindikasikan bahwa sampel alkali fusion dengan KOH memiliki jumlah ion  $\text{Zr}^{4+}$  yang lebih kecil di dalam larutan hasil leaching HCl dibandingkan sampel alkali fusion dengan NaOH. Pada penelitian ini, penambahan volume larutan HCl pada proses pelindian dengan HCl dilakukan berdasarkan massa hasil pelindian air, semakin besar massa pelindian air semakin banyak volume larutan HCl yang digunakan. Hasil pelindian air dari sampel alkali fusion dengan KOH memiliki massa yang lebih besar dari sampel alkali fusion dengan NaOH. Hal ini disebabkan karena banyaknya kandungan zirkon yang tidak terdekomposisi, ditambah senyawa  $\text{K}_2\text{ZrSiO}_4$  pada sampel alkali fusion dengan KOH yang tidak larut dalam air selama proses pelindian dengan air. Sedangkan, pada sampel alkali fusion dengan NaOH senyawa silikat akan larut dalam air dan terpisahkan selama proses pelindian air. Hal ini menyebabkan volume larutan HCl menjadi berlebih pada sampel alkali fusion dengan KOH, yang kemudian akan bereaksi menghasilkan garam dan air ketika dicampurkan larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Air yang dihasilkan dari reaksi ini akan memperbesar rasio air:  $\text{Zr}^{4+}$  saat proses presipitasi. Besarnya perbandingan air terhadap  $\text{Zr}^{4+}$  pada sampel alkali fusion dengan KOH menyebabkan semakin banyak molekul air yang berikatan dalam struktur molekul gel. Hal ini dapat dikonfirmasi dari hasil DSC/TGA pada Gambar 4.8 dimana penurunan massa akibat penguapan air yang berikatan pada sampel K700 lebih besar dibandingkan sampel N700.

Dari hasil yang telah diperoleh dapat dilihat bahwa dengan kalsinasi serbuk zirkonia pada suhu  $700^\circ\text{C}$  selama 3 jam akan memberikan hasil yang berbeda antar



sampel alkali fusion dengan KOH dan sampel alkali fusion dengan NaOH. Sampel alkali fusion dengan KOH memiliki kristalinitas yang lebih rendah dibandingkan sampel alkali fusion dengan NaOH, hal ini sesuai dengan hasil analisis DSC/TGA dari sampel K700 dan N700, yang dipilih untuk mewakili sampel lain dengan basa yang sama pada proses alkali fusion. Hasil analisis DSC/TGA yang diperlihatkan pada Gambar 4.8. Suhu kalsinasi 700°C terletak setelah suhu kristalisasi *bulk* dari sampel N700 (680°C) namun terletak sebelum suhu kristalisasi *bulk* dari sampel K700 (840°C). Hal ini yang menyebabkan kristalinitas dari serbuk zirkonia dari sampel alkali fusion dengan KOH masih sangat rendah. Proses kristalisasi kemungkinan besar terhambat oleh molekul-molekul air yang masih berikatan. Seperti yang ditunjukkan dari hasil analisis FTIR pada Gambar 4.14, pada sampel K700 masih terdapat puncak koordinasi O-H dari molekul air. Semakin banyak gugus hidroksil dan molekul air yang berikatan dengan kation zirkonium maka semakin jauh jarak antar zirkonium, sehingga pertumbuhan kristal menjadi lebih lambat ketika diberi perlakuan termal (Hernawan *et al.*, 2011).

Fasa zirkonia tetragonal pada umumnya stabil pada rentang suhu 1.175-2.370°C. Pada penelitian ini, dihasilkan zirkonia fasa tetragonal yang stabil pada suhu ruang walaupun tanpa pemberian dopan. Fasa zirkonia tetragonal yang stabil pada suhu ruang tanpa penambahan dopan mengindikasikan bahwa kristal zirkonia yang dihasilkan sangat kecil (Judes dan Kamaraj *et al.*, 2009). Garvie menjelaskan bahwa stabilisasi fasa zirkonia tetragonal merupakan pengaruh dari ukuran partikel, yang didasarkan pada energi permukaan (*surface energy*) zirkonia tetragonal yang lebih kecil daripada bentuk monoklinik (Isfahani *et al.*, 2012). Pernyataan ini didukung oleh puncak-puncak pola XRD yang lebar dari sampel yang telah dikalsinasi pada suhu 700°C, yang mengindikasikan bahwa ukuran kristal zirkonia yang dihasilkan sangat kecil. Analisis ukuran kristal melalui XRD, ditemukan bahwa fasa zirkonia tetragonal stabil jika ukuran kristal maksimal 30 nm (Shukla dan Seal, 2005). Estimasi ukuran kristal zirkonia hasil sintesis pada sampel alkali fusion dengan NaOH menggunakan program MAUD 2.33 ditunjukkan pada Tabel 4.4. Dari estimasi kristal tersebut, kemungkinan penyebab stabilisasi fasa tetragonal dari zirkonia hasil sintesis salah satunya adalah karena ukuran kristal yang sangat kecil.



Dari hasil analisis XRF terhadap serbuk zirkonia hasil sintesis pada Tabel 4.4, diketahui bahwa sejumlah impuritas seperti Hf, Ti, Ca, Fe dan Y masih belum berhasil untuk dihilangkan. Namun Hf dan Zr secara kimia memiliki sifat yang mirip sehingga tidak dapat dipisahkan dengan proses reduksi secara umum, namun secara nuklir sifat keduanya sangat jauh berbeda (Poernomo, 2012). Zirkonia dengan kadar Hf tinggi tidak dapat digunakan sebagai bahan baku reaktor nuklir, namun Hf tidak berpengaruh negatif jika digunakan untuk keperluan bahan baku keramik tahan api (refraktori).

Hasil analisis XRF serbuk zirkonia hasil sintesis dari pasir alam Kereng Pangi yang ditunjukkan pada Tabel 4.4 menunjukkan bahwa didapatkan zirkonia kadar berat Zr sekitar 96% berat. Metode alkali fusion-kopresipitasi terbukti efektif dalam memisahkan Si dari zirkonia yang ada dalam pasir zirkon, hal ini dapat dilihat pada hasil XRF bahwa hampir pada semua sampel tidak terdeteksi unsur Si kecuali pada sampel N500. Secara umum dapat dilihat bahwa kandungan Zr pada sampel alkali fusion dengan NaOH selalu lebih tinggi dibandingkan pada sampel alkali fusion dengan KOH pada masing-masing suhu yang sama, namun masih dalam rentang yang sangat kecil. Penurunan kadar  $ZrO_2$  pada sampel alkali fusion dengan KOH disebabkan oleh munculnya pengotor berupa aluminium. Pengotor berupa aluminium berasal dari spatula aluminium yang digunakan saat pengambilan sampel hasil proses alkali fusion. Sampel hasil proses alkali fusion dengan KOH memiliki tekstur yang lebih padat dan keras dibandingkan dengan NaOH yang memiliki tekstur lembut dan mudah untuk di hancurkan menjadi serbuk. Oleh karena tekstur yang keras, kemungkinan kontaminasi aluminium dari spatula saat menghancurkan dan mengambil sampel menjadi sangat besar.

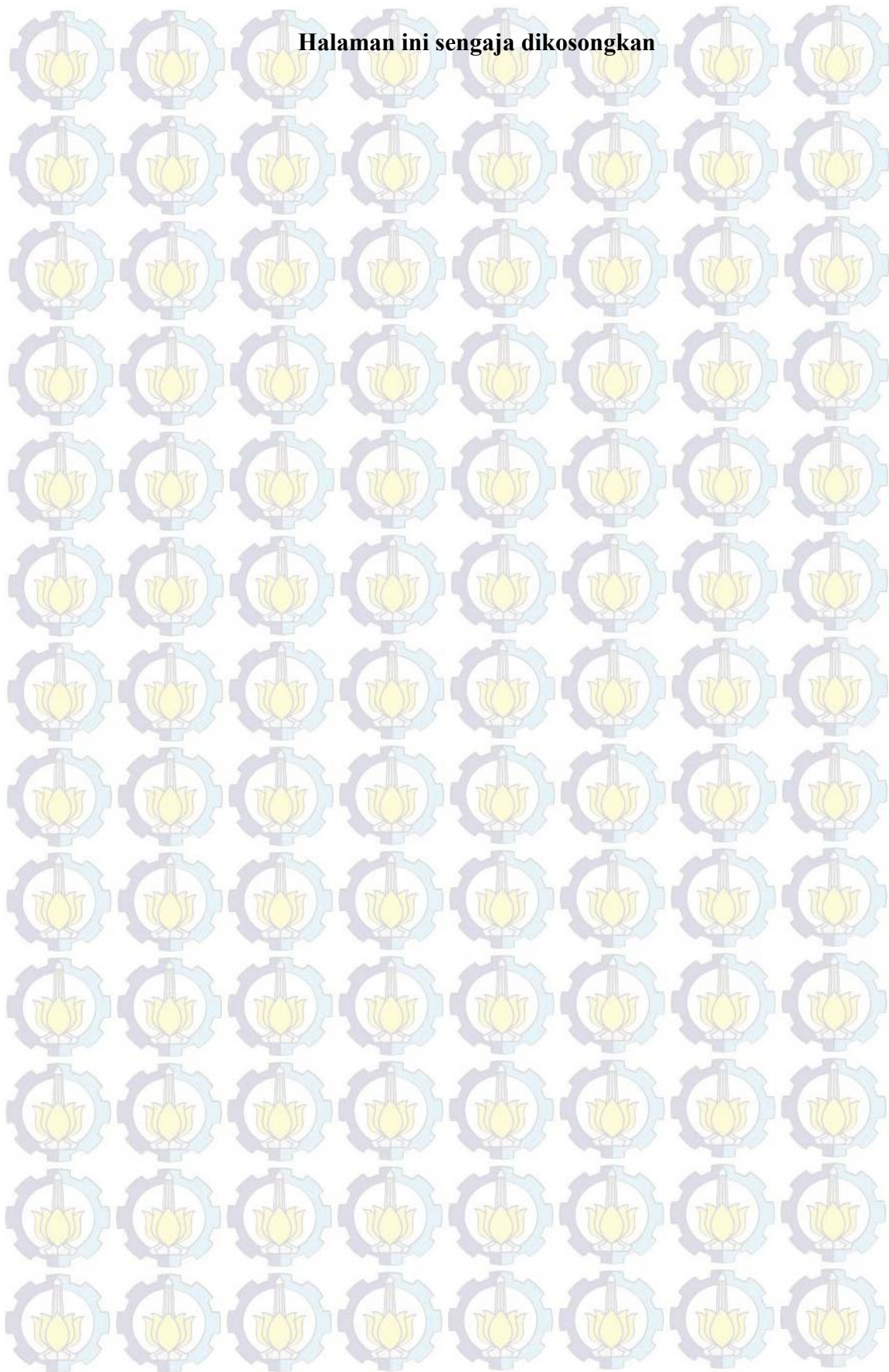
Partikel primer serbuk zirkonia yang berukuran nanometer (berdasarkan analisis menggunakan program MAUD) cenderung untuk beraglomerasi, seperti yang diperlihatkan pada Gambar 4.16. Semakin kecil ukuran partikel, semakin besar luas permukaan spesifik dan energi dari partikel tersebut. Semakin besar luas permukaan spesifik maka semakin banyak jumlah atom di permukaan yang memiliki koordinasi yang tidak lengkap dimana setiap atom memiliki situs koordinasi yang kosong yang disebut sebagai *dangling bond*. Hal ini menyebabkan kecenderungan setiap partikel untuk berikatan (ikatan antar permukaan) dengan



partikel terdekatnya dan membentuk aglomerasi. Aglomerasi juga merupakan cara partikel-partikel untuk mengurangi kelebihan energi permukaan karena ukurannya yang kecil. Oleh sebab itu, meskipun dilakukan dispersi dengan metode sonikasi, partikel-partikel kecil akan tetap cenderung melakukan aglomerasi setelah proses sonikasi. Sehingga perlu digunakan surfaktan yang tepat untuk melakukan dispersi partikel zirkonia hasil sintesis.



**Halaman ini sengaja dikosongkan**





## DAFTAR PUSTAKA

- Abdelkader, A.M, Daher, A., dan El-Kashef, E. (2008), "Novel Decomposition Method for Zircon", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 460, hal 577–580.
- Affatato, S., Goldoni, M., Testoni, M., dan Toni, A. (2001), "Mixed Oxides Prosthetic Ceramic Ball Heads. Part 3: Effect of the ZrO<sub>2</sub> Fraction on the Wear of Ceramic on Ceramic Hip Joint Prostheses. A Long-Term in Vitro Wear Study", *Biomaterials*, vol. 22, hal. 717-723.
- Alper, A.M. 2013, *High Temperature Oxides: Oxides of Rare Earths, Titanium, Zirconium, Hafnium, Niobium and Tantalum, Part 2*. Elsevier.
- Bailey, J.E., Lewis, D., Librant, J.M., dan Porter, L.J. (1972), "Phase Transformations in Milled Zirconia", *Trans J Br Ceram Soc*, vol. 71, hal. 25-30.
- Biswas, R.K., Habib, M.A., Karmakar, A.K., dan Islam, M.R. (2010), "A Novel Method for Processing of Bangladeshi Zircon: Part I: Baking, and Fusion with NaOH", *Hydrometallurgy*, vol. 103, hal. 124-129.
- Bechepeche, A.P., Treu Jr, O., dan Longo, E. (1999), "Experimntal and Theoretical Aspects of The Stabilization of Zirconia", *Journal of Material Science*, vol. 34, hal. 2751-2756.
- Caffarena, V.R., Ogaswara, T., Pinho, M.S., dan Capitaneo, J.L. (2006), "Samarium-Iron Garnet Nanopowder Obtained by Co-Precipitation", *Latin American Applied Research*, vol. 36, hal. 137-140.
- Callister, Jr. D. W. 2007, *Materials Science and Engineering An Introduction*, 7<sup>th</sup> edition, John Wiley and Sons, Inc., United States of America.
- Cardarelli, G. (2008), "Materials Handbook: A Concise Desktop Referenc", Edisi 2, Springer Science & Business Media, London.
- Chiang, Y.-M., Birnie, D.P., Kingery, W.D. (1997), "Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering", Wiley, New York.
- Cypres, R., Wollast, R., dan Raucq, J. (1963), "Polymorphic Conversion of Pure Zirconia", *Ber. Deut. Keram. Ges.*, vol. 40 hal. 527-532.
- Dutra, A. J. B., Silva, R.J.F.D., dan Afonso, J.C. (2012), "Alkali Fusion Followed by a Two-Step Leaching of a Brazilian Zircon Concentrate", *Hydrometallurgy*, vol. 117-118, hal. 94-100.
- Donachie, M. J. 2000, *Titanium: A Technical Guide*. ASM International, Ohio.



Elsner, H. (2013), "DERA Rohstoffinformationen Zircon – Insufficient Supply in the Future?", DERA, Berlin.

Garvie, C. R. (1964), "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect", *The Journal of Physics Chemistry*, vol. 69, no. 4, hal. 1238-1243.

Guo, G. -Y., Chen, Y. -L., dan Ying, W. -J. (2004), "Thermal, Spectroscopic and X-ray Diffraction Analyses of Zirconium Hydroxides Precipitated at Low pH Values", *Material Chemistry and Physics*, vol. 84, hal. 308-314.

Hanchar, J. Mheshmatpour, F., dan Aghakanpour, R. B. (2012), "Synthesis and Characterization of Superfine Pure Tetragonal Nanocrystalline Sulfated Zirconia Powder by A Non-Alkoxide Sol-Gel Route", *Advanced Powder Technology*, vol. 23, hal. 80–87.

Hanchar, J. M., dan Finch, R. J. (2003), "Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-Group Minerals", *Rev. Mineral. Geochem*, vol. 53, hal. 1–25.

Hartono, S.B. (2012), "Pengaruh Pressureless Sintering Terhadap Fracture Toughness Komposit Kaolin-Zirconia", *TRAKSI*, vol. 12, no. 2. Hal. 16-27.

Helvey, G.A. (2008), "Zirconia and Computer-aided Design/Computer-aided Manufacturing (CAD/CAM) Dentistry", *AEGIS Communications*, vol.4, issue 4.

Hernawan, Septawendar, R., Sofiyaningsih, N., dan Sutardi, S. (2011), "The Zirconia Phase Transformation in the Preparation of Nano Zirconia by Calcining a Gel-Emulsion Precursor", *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 12, no. 5, hal. 561-566.

Huang, C., Tang, Z., dan Zhang, Z. (2001), "Differences Between Zirconium Hydroxide ( $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) and Hydrous Zirconia ( $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 7, hal. 1637-1638.

Isfahani T. D., Javadpour, J., Khavandi, A., Dinnebier, R., Rezaie, H. R., dan Goodarzi, M. (2012), "Mechanochemical Synthesis of Zirconia Nanoparticles: Formation Mechanism and Phase Transformation", *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 31, hal. 21–27.

Judes, J., dan Kamaraj, V. (2008), "Preparation and Characterization of Yttria Stabilized Zirconia Minispheres by The Sol-Gel Drop Generation Method", *Materials Science-Poland*, vol.27, no. 2, hal. 407-415.

Kazemi, F., Saberi, A., Malek-Ahmadi, S., Sohrabi, S., Rezaie, H.R., dan Tahriri, M. (2011), "A Novel Method for Synthesis of Metastable Tetragonal Zirconia Nanopowders at Low Temperatures", *Ceramics – Silikáty*, vol. 55, no. 1, hal. 25-30.



Keramidas, V.G., dan White, W.B. (1974), "Raman Scattering Study of the Crystallization Phase Transformation of  $ZrO_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 57, hal. 22-24.

Kriven, W. (1995), "Displacive Transformations and their Applications in Structural Ceramics", *Journal de Physique IV*, vol. 05, hal. C8-101-C8-110.

Kurapova, O.Y., dan Konakov, V.G. (2014), "Phase Evolution In Zirconia Based Systems", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol.36, hal. 177-190.

Lide, D.R. (2005), "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Boca Raton, FL.

Liu, R., Qu, J., Song, J., Qi, T., dan Du, A. (2014), "Analysis of Water Leaching and Transition Processes in Zirconium Oxychloride Octahydrate Production", *Ceramics International*, vol. 40, hal. 1431-1438.

Livage, J., Doi, K., dan Mazikres, C. (1968), "Nature and Thermal Evolution of Amorphous Hydrated Zirconium Oxide", *J Am Ceram Soc*, vol. 51, hal. 349-353.

Manhique, A. (2003), "Optimisation of Alkali-fusion Process for Zircon Sands: A Kinetic Study for the Process." University of Pretoria, Pretoria.

Marinšek, M., Maček, J., dan Meden, T. (2002), "Starved Water Hydrolysis of Different Precursors and its Influence on the Properties of Precipitated Zirconia" *Journal of Sol-Gel Science and Technology* vol. 23, hal. 119–127.

Material Design. (2009), "Temperature-Dependent Phase Transitions of  $ZrO_2$ ", Materials Design, Inc., USA.

Mitsuhashi, T., Ichihara, U., dan Tatsuke, U. (1973), "Characterization and Stabilization of Metastable Tetragonal  $ZrO_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 57, No. 2, hal. 97-101.

Nam, S. -H., Cho, S. -J., dan Boo, J., -H. (2012), "Growth Behaviour of Titanium Dioxide Thin Films at Different Precursor Temperatures", *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, No. 89, hal. 1-6.

Piconi, C., dan Maccauro, G. (1999), "Review Zirconia as a Ceramic Biomaterial", *Biomaterials*, vol. 20, hal. 1-25.

Pirkle, F.L, dan Podmeyer, D.A. (1993), "Zircon: Origin and Use", *Society For Mining. Metallurgy. And Exploration, Inc.*, vol. 292.

Poernomo, H. (2012), "Informasi Umum Zirkonia", Badan Tenaga Nuklir Nasional Pusat Teknologi Akselerator dan Poses Bahan, Yogyakarta.



Priyono, S., dan Febrianto, E.T. (2012), "Pemurnian Serbuk Zirkonia dari Zirkon", *TELAAH Jurnal Ilmu Pengetahuan dan Teknologi*, vol. 30, no.1, hal. 1-6.

Rana, P.R., Pratihari, S.K., dan Bhattacharyya, S. (2007), "Powder Processing and Densification Behaviour of Alumina – High Zirconia Nanocomposites Using Chloride Precursors", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 190, issues 1-3, hal. 350-357.

Sarkar, D., Mohapatra, D., Ray, S., Bhattacharyya, S., Adak, S., dan Niren, M. (2006), "Synthesis and Characterization of Sol-Gel Derived  $\text{ZrO}_2$  doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Nanopowder", *Ceramics International*, 2006.

Shukla, S. dan Seal, S. (2005), "Mechanisms of Room Temperature Metastable Tetragonal Phase Stabilisation in Zirconia", *International Material Reviews*, vol. 50, no. 1, hal. 1-20.

Skidmore, C. (2005), "Zirconium and Hafnium", *MinChem Ltd.*, UK.

Srinivasan, R., Angelis, R.J.D, Ice, G., dan Davis, .H. (1991), "Identification of Tetragonal and Cubic Structures of Zirconia Using Synchrotron X-Radiation Source", *J. Mater. Res.*, vol. 6, no. 6, hal. 1287-1292.

Štefanić, G., Štefanić, I. I., dan Musić, S. (2000), "Influence of the Synthesis Condition on The Properties of Hydrous Zirconia and the Stability of Low-Temperature  $t\text{-ZrO}_2$ ", *Material Chemistry and Physics*, vol. 65 hal. 197-207.

Štefanić, G., dan Musić, S. (2002), "Factors Influencing the Stability of Low Temperature Tetragonal  $\text{ZrO}_2$ ", *Croatica Chemica Acta*, vol. 75 hal. 727-767.

Stoia, M., Barvinschi, P., Tudoran, L. B., Negrea, A., dan Barvinschi, F. (2013), "Influence of Thermal Treatment on the Formation of Zirconia Nanostructured Powder by Thermal Decomposition of Different Precursors", *Journal of Crystal Growth*, vol. 381 hal. 93-99

Sulistiyono, E., dan Sajuti, D. (1996), "Pemurnian Zirkon untuk Bahan Dasar Refraktori Berbasis Zirkonia", *Prosiding Pertemuan Ilmiah Sains Materi*, hal. 41-49.

Wang, C., Zinkevich, M., dan Aldinger, F. (2004), "On the Thermodynamic Modeling of the Zr–O System", *CALPHAD*, vol. 28, hal. 281-292.

Wang, Z., Xu, Q., Xu, M., Wang, S., dan You, J. (2015), "In Situ Spectroscopic Studies of Decomposition of  $\text{ZrSiO}_4$  During Alkali Fusion Process Using Various Hydroxides", *RSC Adv*, vol. 5, hal. 11658-11666.



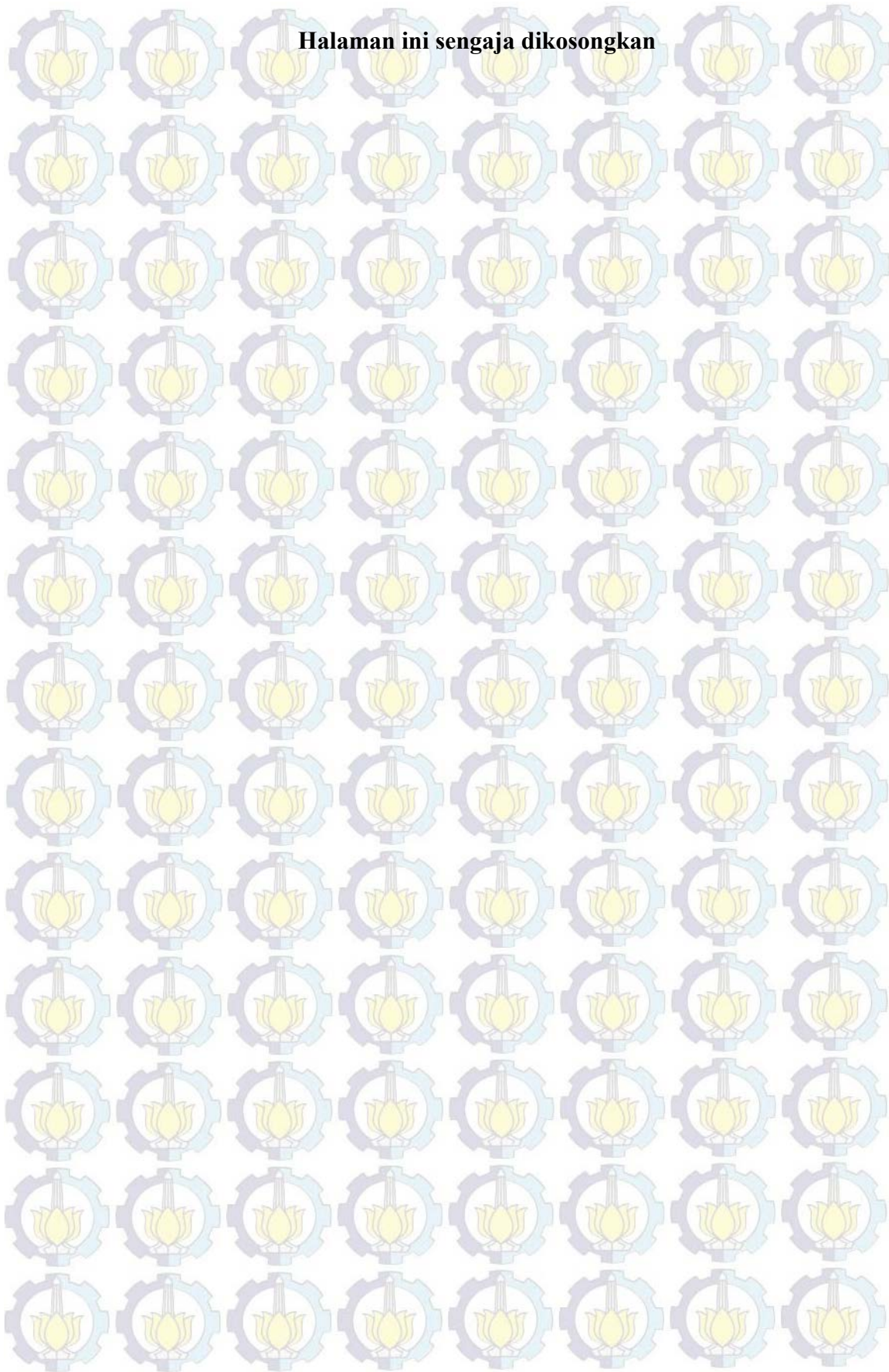
Wu, F.-C, dan Yu, S.-C. (1990), "The Crystallization and Phase Transformation of Stabilizer Doped Zirconia Powder with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Additive", *J. Cryst. Growth*, vol. 96, hal. 96-100.

Xu, G., Zhang, Y.-W., Liao, C.-S., dan Yan, C.-H. (2004), "Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transitions in Nanocrystalline Rare-Earth-Stabilized Zirconia Prepared by a Mild Hydrothermal Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 12, hal. 2275-2281.

Yamagata, C., Andrade, J.B., Ussui, V., Lima, N.B., dan Paschoal, J.O.A. (2008), "High Purity Zirconia and Silica Powders via Wet Process: Alkali Fusion of Zircon Sand", *Mater. Sci. Forum*, vol. 591–593, hal. 771–776.



Halaman ini sengaja dikosongkan





## BAB 5

### KESIMPULAN

#### 5.1. Kesimpulan

Dari penelitian sintesis zirkonia dari pasir zirkon alam Kereng Pangi, Kalimantan Tengah, menggunakan metode alkali fusion-kopresipitasi, didapatkan beberapa kesimpulan yang menjawab tujuan penelitian ini, yaitu:

1. Dengan KOH dan NaOH sebagai variasi basa yang digunakan dalam proses alkali fusion, pada suhu 500°C, 600°C dan 700°C dengan waktu penahanan selama 15 menit, diperoleh bahwa:
  - a. NaOH lebih efektif dalam hal dekomposisi pasir zirkon selama proses alkali fusion dengan waktu penahanan 15 menit.
  - b. Suhu 700°C merupakan suhu paling efektif untuk digunakan pada proses alkali fusion dengan waktu penahanan 15 menit.
  - c. Kadar Zr dalam serbuk zirkonia yang dihasilkan pada kedua basa alkali fusion tidak memiliki perbedaan yang signifikan, yaitu sekitar 96%.
2. Beberapa karakteristik dari serbuk zirkonia hasil sintesis yang dianalisis memperlihatkan bahwa:
  - a. Fasa zirkonia yang dihasilkan dari sampel alkali fusion dengan NaOH adalah fasa tetragonal, sedangkan sampel alkali fusion dengan KOH memperlihatkan struktur zirkonia amorf dan fasa tetragonal.
  - b. Estimasi ukuran kristal zirkonia yang dihasilkan bervariasi, yaitu 2 nm untuk sampel K600, 3 nm untuk sampel K700, 9 nm untuk sampel N500, 10 nm untuk sampel N600 dan sampel N700. Analisis estimasi ukuran kristal pada sampel K500 tidak dapat dilakukan karena pola XRD yang dihasilkan menunjukkan struktur amorf.
  - c. Gambar SEM dari serbuk zirkonia pada sampel alkali fusion dengan KOH dan NaOH menunjukkan bentuk morfologi yang mirip, dimana partikel aglomerasi berbentuk seperti bola dengan ukuran yang bervariasi dalam rentang submikron.



## 5.2 Saran

Beberapa saran untuk penelitian selanjutnya:

1. Perlu dicari metode tepat yang lebih efektif untuk menghilangkan impuritas dari pasir zirkon sehingga akan diperoleh zirkonia hasil sintesis dengan kemurnian tinggi.
2. Perlu dilakukan eksplorasi efektifitas penggunaan jenis basa yang berbeda dengan variasi waktu tahan selama proses alkali fusion dan menambah variable jenis basa yang digunakan.
3. Dilakukan kontrol variable yang berpengaruh terhadap hasil sintesis untuk mendapatkan hasil analisis yang lebih akurat.



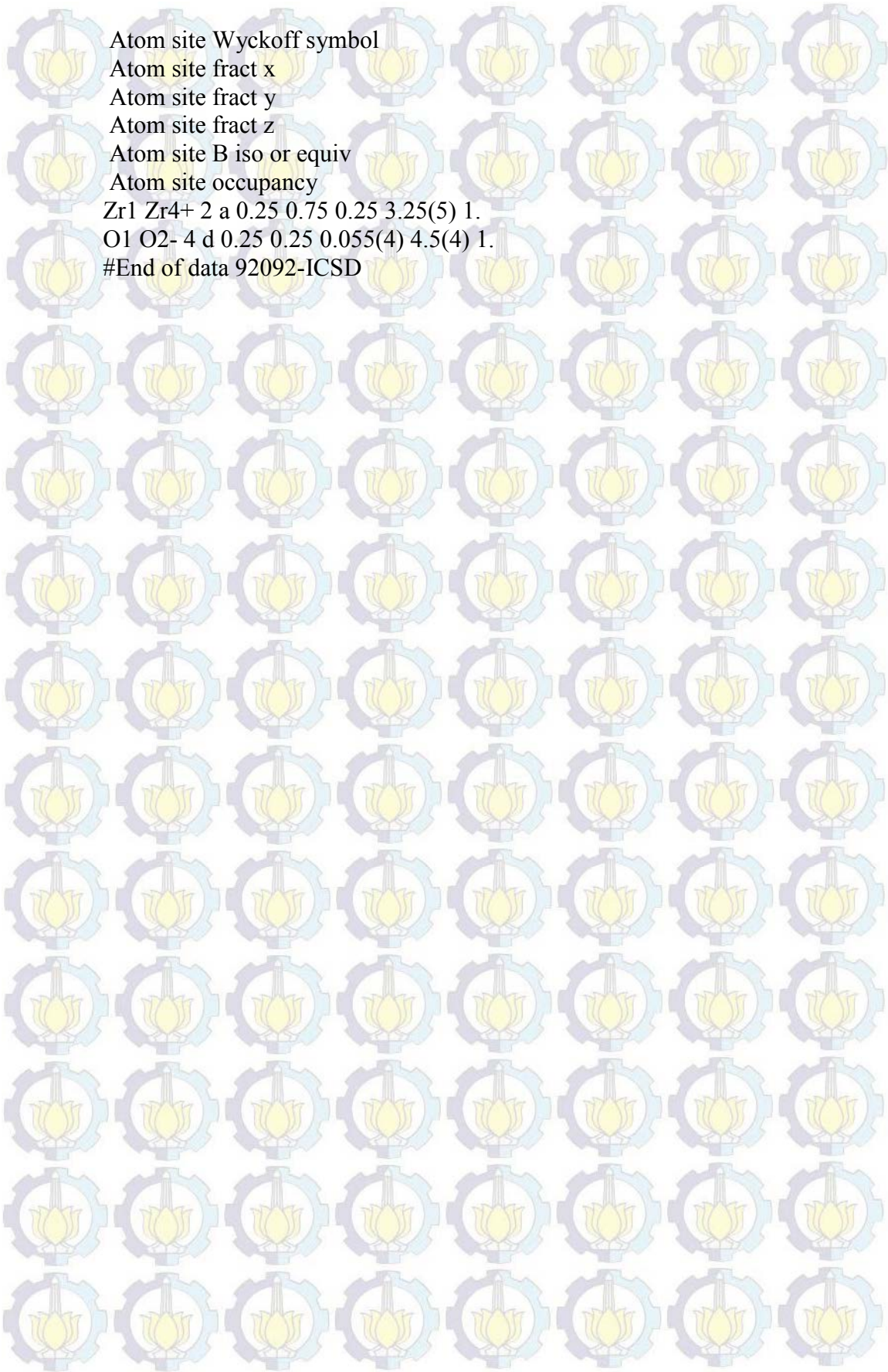
## LAMPIRAN A

### Data ICSD Analisis Data Difraksi Sinar-X

#### Fasa ZrO<sub>2</sub> Tetragonal

Data	92092-ICSD
Database code	ICSD 92092
Audit creation date	2002-10-01
Chemical name systematic	Zirconium oxide
Chemical formula Structural	Zr O <sub>2</sub>
Chemical formula sum	O <sub>2</sub> Zr <sub>1</sub>
Publ section Title	O <sub>2</sub> Zr <sub>1</sub>
Citation id	ASTM primary
Citation journal abbrev	Physical Review, Serie 3. B - Condensed
Citation year	2000
Citation journal volume	62
Citation page first	8731
Citation page last	8737
Citation journal id	PRBMDO
Publ author name	Bouvier, P.; Djurado, E.; Lucazeau, G.; Le Bihan, T.
Cell length a	3.512(3)
Cell length b	3.512(3)
Cell length c	4.988(8)
Cell angle alpha	90
Cell angle beta	90
Cell angle gamma	90
Cell volume	61.5206
Cell formula units z	2
Symmetry space group name	h-m 'p 42/n m c'
Symmetry int tables number	137
Refine ls r factor all	0.0334
Symmetry equiv pos site id	
Symmetry equiv pos as xyz	1 'y+1/2, x+1/2, -z+1/2' 2 '-y, x+1/2, -z+1/2' 3 'y+1/2, -x, -z+1/2' 4 '-y, -x, -z+1/2' 5 'x+1/2, y+1/2, -z' 6 '-x, y+1/2, -z' 7 'x+1/2, -y, -z' 8 '-x, -y, -z' 9 'y+1/2, -x+1/2, z+1/2' 10 'y, -x+1/2, z+1/2' 11 '-y+1/2, x, z+1/2' 12 'y, x, z+1/2' 13 '-x+1/2, -y+1/2, z' 14 'x, -y+1/2, z' 15 '-x+1/2, y, z' 16 'x, y, z'
Atom type symbol	
Atom type oxidation number	Zr <sup>4+</sup> 4. O <sup>2-</sup> -2.
Atom site label	atom site type symbol
Atom site symmetry	multiplicity





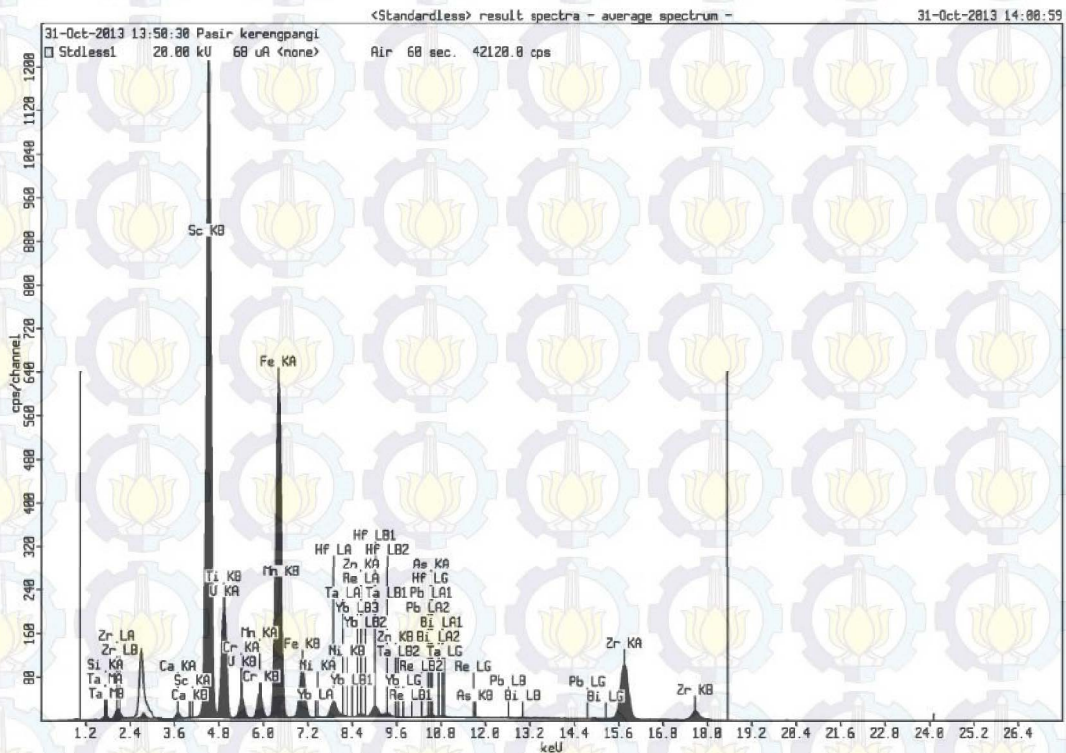
Atom site Wyckoff symbol  
 Atom site fract x  
 Atom site fract y  
 Atom site fract z  
 Atom site B iso or equiv  
 Atom site occupancy  
 Zr1 Zr4+ 2 a 0.25 0.75 0.25 3.25(5) 1.  
 O1 O2- 4 d 0.25 0.25 0.055(4) 4.5(4) 1.  
 #End of data 92092-ICSD



## LAMPIRAN B

### Data X-Ray Fluorescence (XRF)

#### A. Pasir Zirkon



31-Oct-2013 13:59:04

#### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident

Pasir kerengpangi

Application Sequence	<Standardless> Average of 3
Measurement period - start	31-Oct-2013 13:45:33
Measurement period - end	31-Oct-2013 13:50:30
Position	1

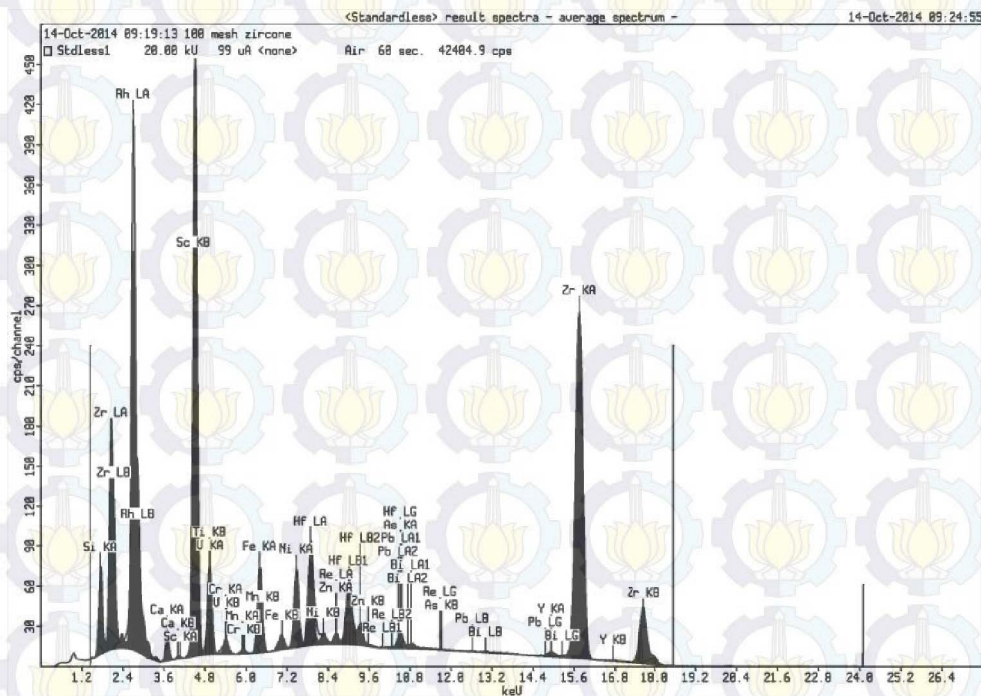
Compound	Si	Ca	Sc	Ti	V	Cr
Conc	0.50 +/- 0.01	0.27 +/- 0.007	0.02 +/- 0.002	19.4 +/- 0.2	0.44 +/- 0.16	0.425 +/- 0.0199
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Mn	Fe	Ni	Zn	As	Zr
Conc	0.497 +/- 0.002	6.34 +/- 0.008	0.01 +/- 0.003	0.046 +/- 0.004	0.01 +/- 0.007	70.4 +/- 0.1
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Yb	Hf	Ta	Re	Pb	Bi
Conc	0.03 +/- 0.01	1.23 +/- 0.04	0.11 +/- 0.008	0.05 +/- 0.03	0.09 +/- 0.02	0.13 +/- 0.03
Unit	%	%	%	%	%	%



## B. Pasir Zirkon Setelah Separasi Magnetik



14-Oct-2014 09:24:28

### Sample results - Averages

Page 1

Sample Ident	
100 mesh zircon	

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	14-Oct-2014 08:54:25
Measurement period - end	14-Oct-2014 09:19:13
Position	3

Compound	Si	Ca	Sc	Ti	V
Conc	2.99 +/- 0.009	0.23 +/- 0.005	0.001 +/- 0.00095	3.59 +/- 0.06	0.080 +/- 0.003
Unit	%	%	%	%	%

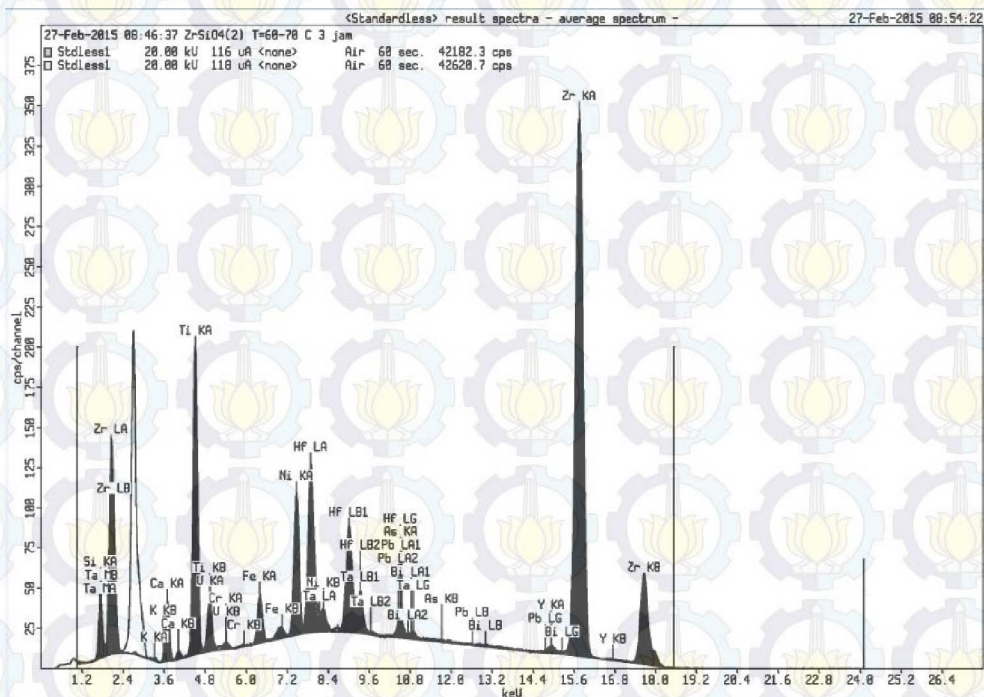
Compound	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn
Conc	0.057 +/- 0.003	0.012 +/- 0.001	0.275 +/- 0.003	0.215 +/- 0.001	0.028 +/- 0.001
Unit	%	%	%	%	%

Compound	As	Y	Zr	Hf	Re
Conc	0.01 +/- 0.002	0.23 +/- 0.004	90.9 +/- 0.07	1.27 +/- 0.01	0.005 +/- 0.003
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Pb	Bi
Conc	0.01 +/- 0.002	0.04 +/- 0.005
Unit	%	%



## C. Pasir Zirkon Setelah Ekstraksi dengan Larutan HCl



27-Feb-2015 08:57:46

### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident	
ZrSiO4(2) T=60-70 C 3 jam	

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	27-Feb-2015 08:23:27
Measurement period - end	27-Feb-2015 08:46:37
Position	2

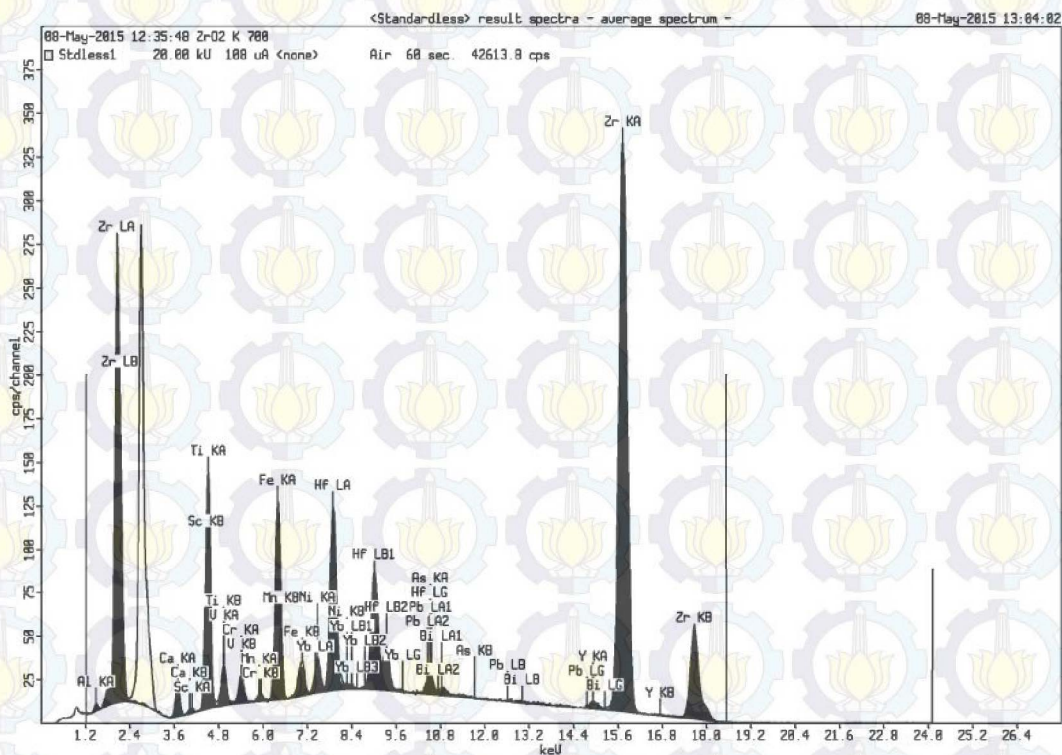
Compound	Si	K	Ca	Ti	V
Conc	1.0 +/- 0.006	0.031 +/- 0.004	0.430 +/- 0.003	1.29 +/- 0.004	0.020 +/- 0.0008
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Cr	Fe	Ni	Y	As
Conc	0.018 +/- 0.0003	0.099 +/- 0.002	0.256 +/- 0.002	0.23 +/- 0.007	0.0005 +/- 0.0006
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Zr	Hf	Ta	Pb	Bi
Conc	95.2 +/- 0.01	1.41 +/- 0.004	0.037 +/- 0.004	0.01 +/- 0.007	0.01 +/- 0.002
Unit	%	%	%	%	%



## D. Serbuk Zirkonia K700



### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident
ZrO2 K 700

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	08-May-2015 11:39:09
Measurement period - end	08-May-2015 12:35:48
Position	5

Compound	Al	Ca	Sc	Ti	V
Conc	0.49 +/- 0.02	0.22 +/- 0.002	0.005 +/- 0.002	0.935 +/- 0.005	0.030 +/- 0.011
Unit	%	%	%	%	%

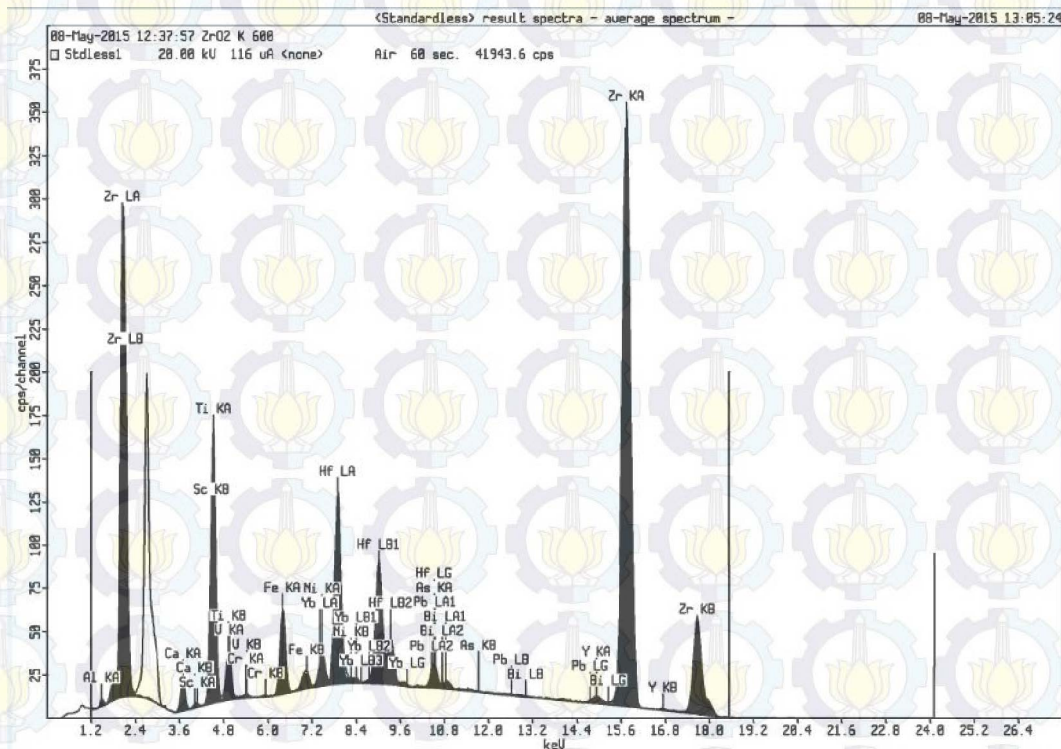
Compound	Cr	Mn	Fe	Ni	As
Conc	0.072 +/- 0.002	0.0088 +/- 0.0017	0.400 +/- 0.002	0.058 +/- 0.001	0.005 +/- 0.0001
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Y	Zr	Yb	Hf	Pb
Conc	0.23 +/- 0.003	96.0 +/- 0.02	0.03 +/- 0.008	1.47 +/- 0.04	0.01 +/- 0.003
Unit	%	%	%	%	%

Compound	Bi
Conc	0.02 +/- 0.001
Unit	%



## E. Serbuk Zirkonia K600



08-May-2015 13:05:03

### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident
ZrO2 K 600

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	08-May-2015 11:41:18
Measurement period - end	08-May-2015 12:37:57
Position	6

Compound	Al	Ca	Sc	Ti	V	Fe
Conc	0.44 +/- 0.02	0.21 +/- 0.004	0.007 +/- 0.0008	1.05 +/- 0.002	0.035 +/- 0.011	0.168 +/- 0.001
Unit	%	%	%	%	%	%

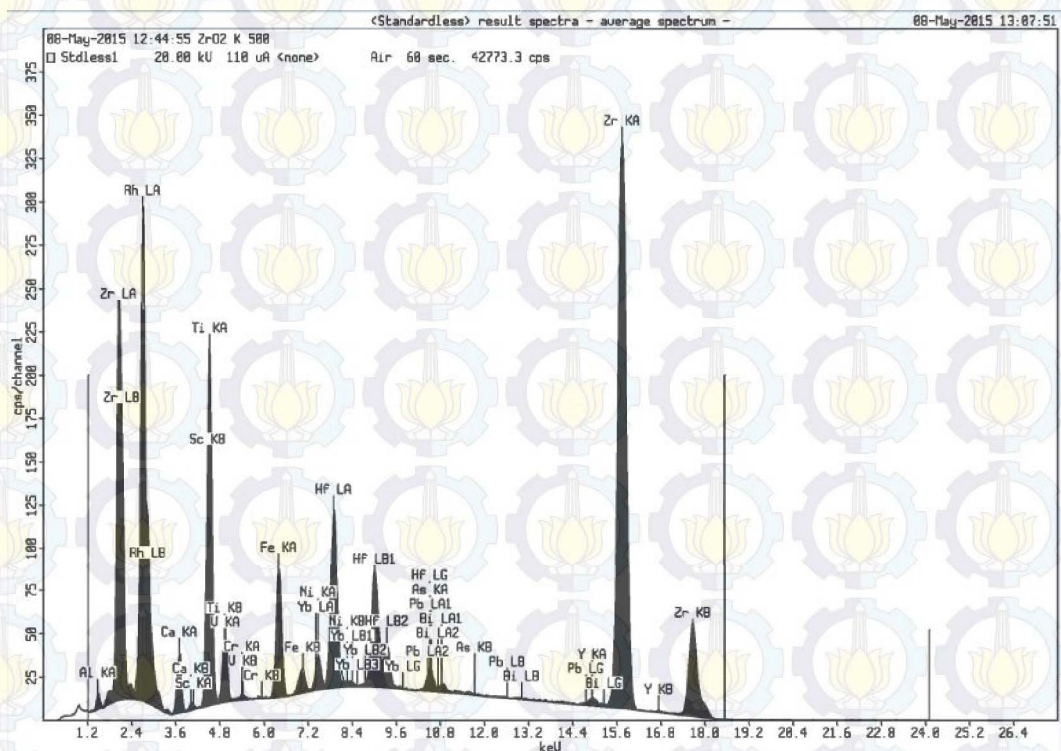
  

Compound	Cr	Ni	As	Y	Zr	Yb
Conc	0.008 +/- 0.0006	0.056 +/- 0.004	0.005 +/- 0.0003	0.22 +/- 0.008	96.3 +/- 0.05	0.03 +/- 0.004
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Hf	Pb	Bi
Conc	1.48 +/- 0.05	0.01 +/- 0.008	0.01 +/- 0.002
Unit	%	%	%



## F. Serbuk Zirkonia K500



### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident	
ZrO2 K 500	

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	08-May-2015 11:47:36
Measurement period - end	08-May-2015 12:44:55
Position	9

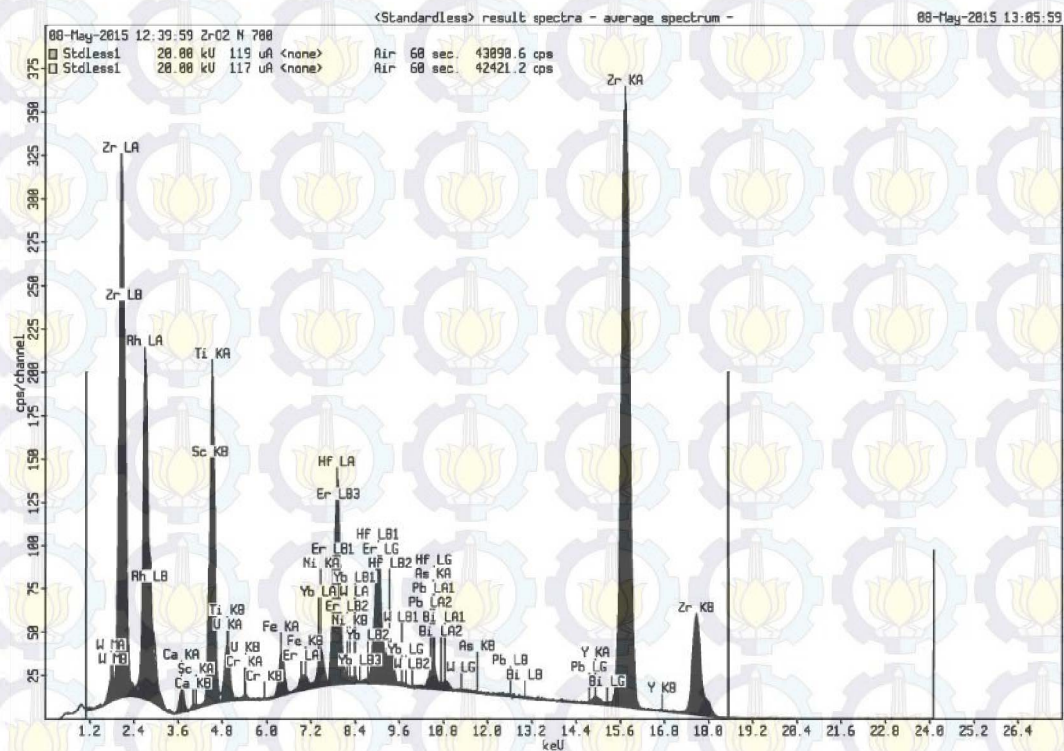
Compound	Al	Ca	Sc	Ti	V	Cr
Conc	1.0 +/- 0.04	0.397 +/- 0.002	0.003 +/- 0.002	1.39 +/- 0.005	0.039 +/- 0.014	0.009 +/- 0.002
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Fe	Ni	As	Y	Zr	Yb
Conc	0.258 +/- 0.001	0.054 +/- 0.002	0.005 +/- 0.004	0.24 +/- 0.001	95.1 +/- 0.03	0.03 +/- 0.005
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Hf	Pb	Bi
Conc	1.42 +/- 0.04	0.011 +/- 0.005	0.02 +/- 0.003
Unit	%	%	%



## G. Serbuk Zirkonia N700



08-May-2015 13:05:39

### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident
ZrO2 N 700

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	08-May-2015 11:43:25
Measurement period - end	08-May-2015 12:39:59
Position	7

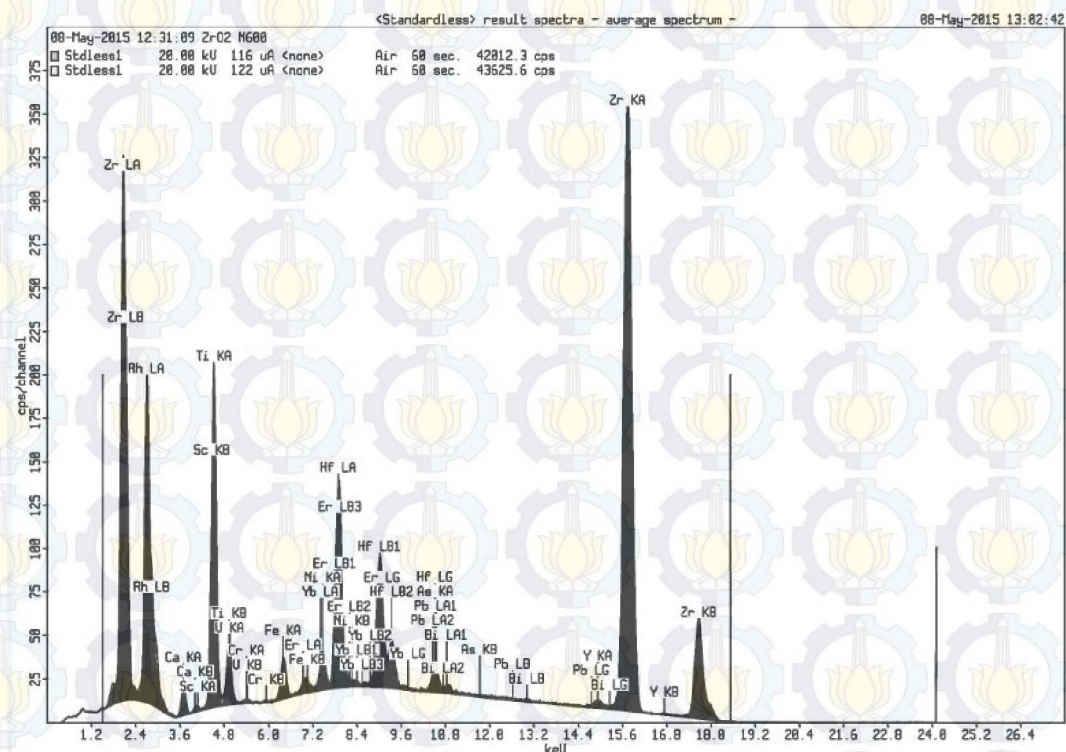
Compound	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Fe
Conc	0.15 +/- 0.003	0.010 +/- 0.002	1.23 +/- 0.008	0.051 +/- 0.002	0.006 +/- 0.001	0.084 +/- 0.0003
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Ni	As	Y	Zr	Er	Yb
Conc	0.058 +/- 0.002	0.006 +/- 0.0009	0.22 +/- 0.007	96.6 +/- 0.03	0.01 +/- 0.005	0.03 +/- 0.006
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Hf	W	Pb	Bi
Conc	1.49 +/- 0.002	0.01 +/- 0.008	0.01 +/- 0.002	0.01 +/- 0.001
Unit	%	%	%	%



## H. Serbuk Zirkonia N600



08-May-2015 13:02:23

### Sample results - Averages

Page 1

Sample ident
ZrO2 N600

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	08-May-2015 11:37:07
Measurement period - end	08-May-2015 12:31:09
Position	4

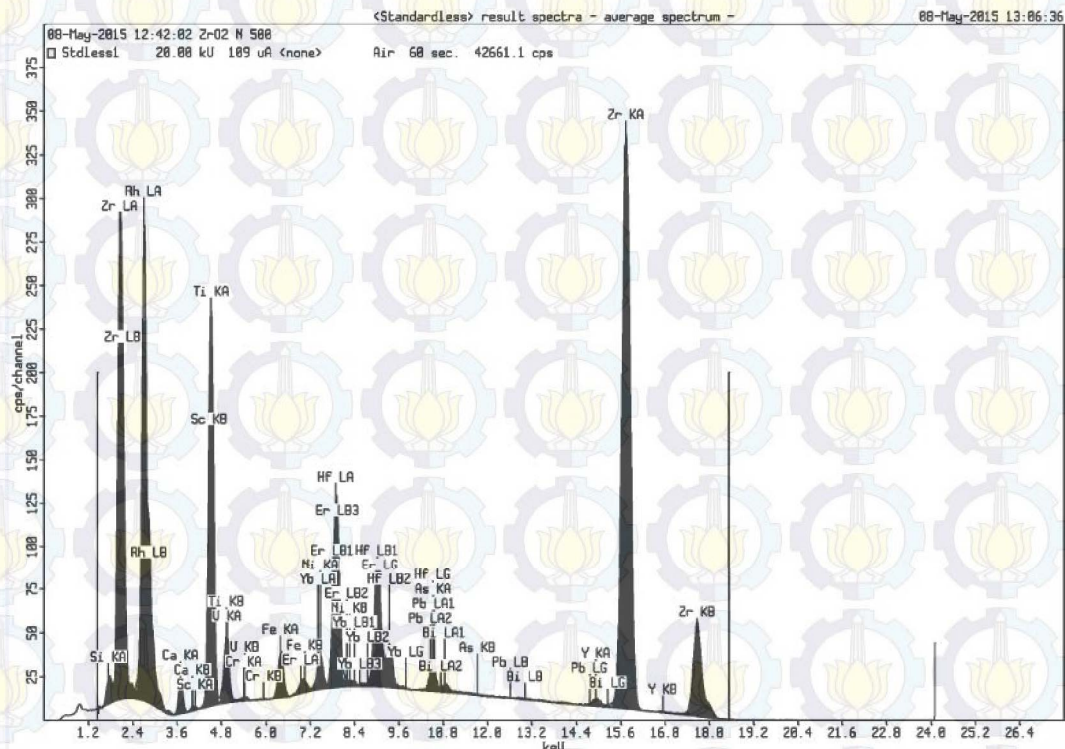
Compound	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Fe
Conc	0.20 +/- 0.004	0.008 +/- 0.003	1.27 +/- 0.01	0.043 +/- 0.014	0.008 +/- 0.0009	0.079 +/- 0.001
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Ni	As	Y	Zr	Er	Yb
Conc	0.058 +/- 0.003	0.006 +/- 0.002	0.22 +/- 0.005	96.5 +/- 0.03	0.01 +/- 0.0009	0.03 +/- 0.002
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Hf	Pb	Bi
Conc	1.51 +/- 0.04	0.013 +/- 0.009	0.011 +/- 0.002
Unit	%	%	%



# I. Serbuk Zirkonia N500



08-May-2015 13:06:14

## Sample results - Averages

Page 1

Sample ident	
ZrO2 N 500	

Application	<Standardless>
Sequence	Average of 3
Measurement period - start	08-May-2015 11:45:28
Measurement period - end	08-May-2015 12:42:02
Position	8

Compound	Si	Ca	Sc	Ti	V	Cr
Conc	0.43 +/- 0.0096	0.20 +/- 0.002	0.008 +/- 0.0004	1.52 +/- 0.002	0.056 +/- 0.001	0.006 +/- 0.0003
Unit	%	%	%	%	%	%

Compound	Fe	Ni	As	Y	Zr	Er
Conc	0.093 +/- 0.0004	0.055 +/- 0.002	0.008 +/- 0.002	0.22 +/- 0.005	95.9 +/- 0.02	0.010 +/- 0.004
Unit	%	%	%	%	%	%

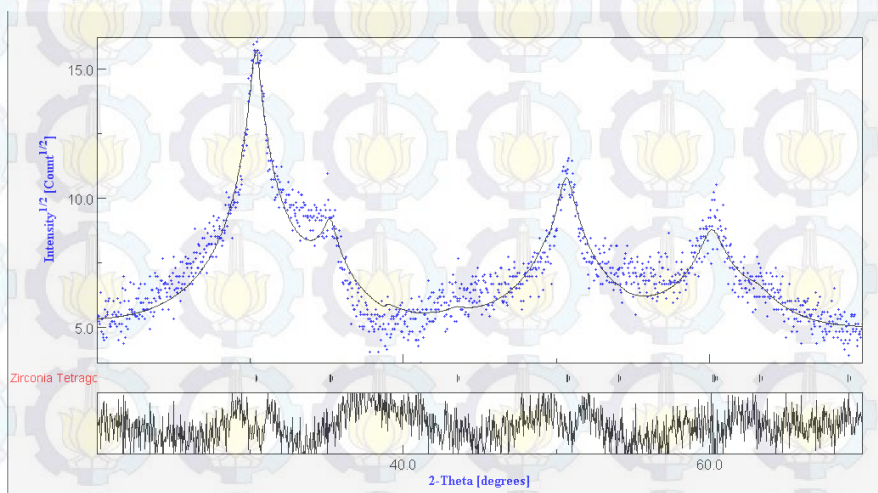
Compound	Yb	Hf	Pb	Bi
Conc	0.03 +/- 0.003	1.45 +/- 0.006	0.01 +/- 0.002	0.02 +/- 0.002
Unit	%	%	%	%



## LAMPIRAN C

### Analisis Estimasi Ukuran Kristal dengan Software MAUD

#### A. K700



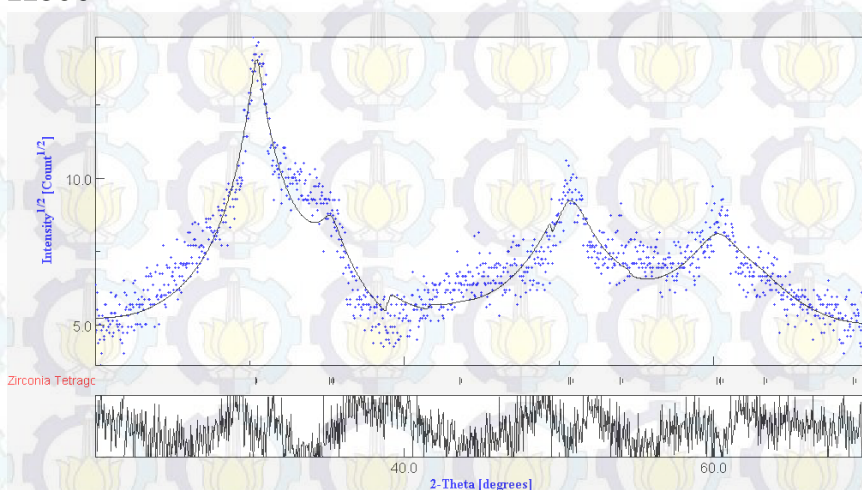
K700.par:Sample\_x:Zirconia Tetragonal:Isotropic:\_riet\_par\_cryst\_size value:25.722317 error:2.8808146

K700.par:Sample\_x:Zirconia Tetragonal:Isotropic:\_riet\_par\_rs\_microstrain value:0.024019301 error:0.004226968

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile ZrO2 K700.cpi : Rwp: 0.17584252, Rp: 0.13350996, Rwpb: 0.16952386, Rpb: 0.13132076

#### B. K600



K600.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_cryst\_size value:20.62063 error:3.0762157

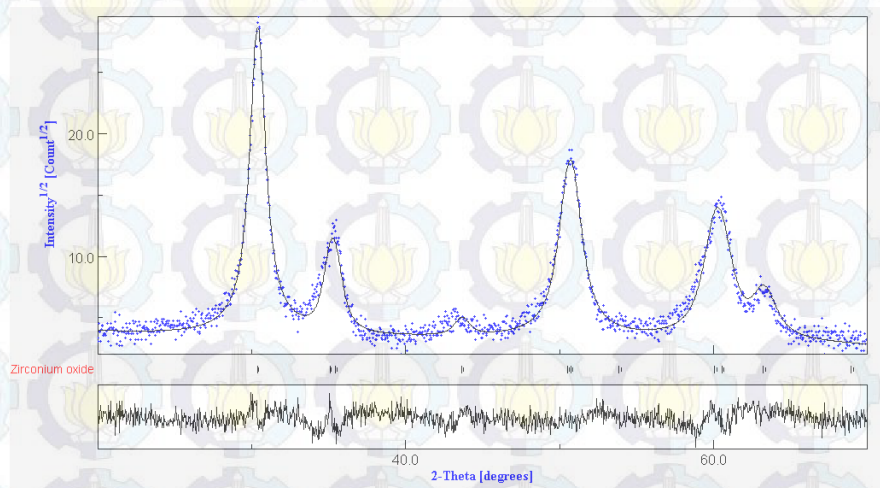
K600.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic:\_riet\_par\_rs\_microstrain value:0.045821827 error:0.0033108513

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile ZrO2 K600.cpi : Rwp: 0.18290871, Rp: 0.1442209, Rwpb: 0.19148567, Rpb: 0.14592855



### C. N700



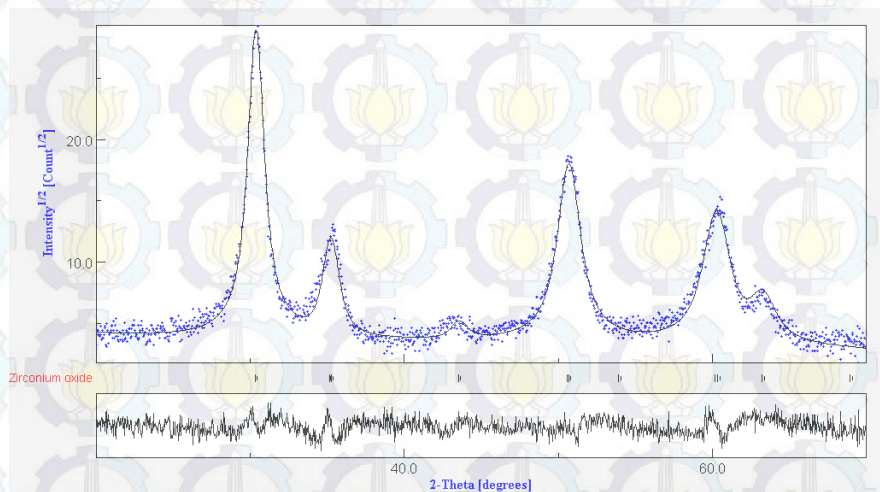
N700.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic: riet\_par\_cryst\_size value:100.03857 error:4.108728

N700.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic: riet\_par\_rs\_microstrain value:0.0073242662 error:1.9296462E-4

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile ZrO2 N700.cpi : Rwp: 0.17130758, Rp: 0.12231281, Rwpb: 0.14488156, Rpb: 0.10900404

### D. N600



N600.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic: riet\_par\_cryst\_size value:96.84395 error:3.6592884

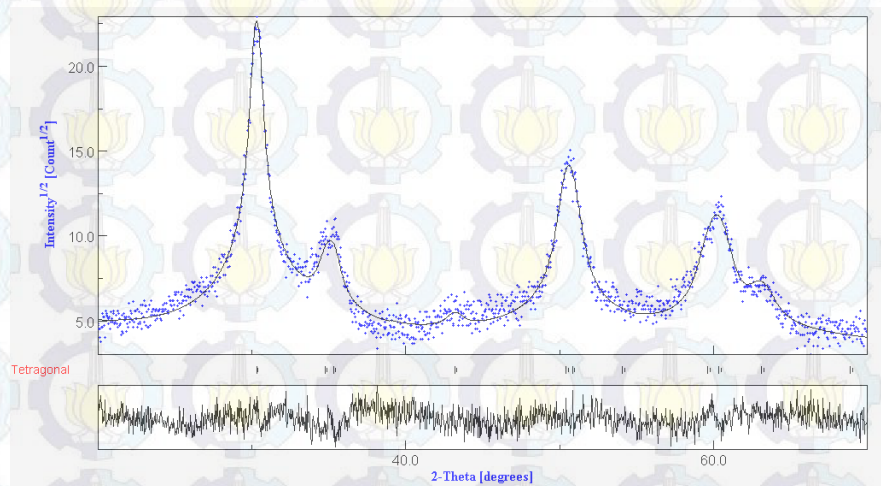
N600.par:Sample\_x:Zirconium oxide:Isotropic: riet\_par\_rs\_microstrain value:0.008228502 error:1.8075874E-4

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile ZrO2 N600.cpi : Rwp: 0.16116878, Rp: 0.11515656, Rwpb: 0.13319744, Rpb: 0.10201708



## E. N500



N500.par:Sample\_x:Tetragonal:Isotropic: riet\_par\_cryst\_size value:87.34933 error:9.267943

N500.par:Sample\_x:Tetragonal:Isotropic: riet\_par\_rs\_microstrain value:0.007588575 error:4.1984077E-4

Refinement final output indices for single spectra:

Datafile ZrO2 N500.cpi : Rwp: 0.15274158, Rp: 0.112794794, Rwpb: 0.13595143, Rpb: 0.10637706



## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A	Data ICSD Analisis Data Difraksi Sinar-X Fasa $\text{ZrO}_2$ Tetragonal .....	61
Lampiran B	Data X-Ray Fluorescence (XRF) .....	63
Lampiran C	Analisis Estimasi Ukuran Kristal dengan Software MAUD. ....	72